

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTE DE PHARMACIE

N° 23

**Le facteur de Dépolarisation
de
la Lumière diffusée par les Liquides**
SON APPLICATION
à la Mesure de traces de Fluorescence

THÈSE

présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le 10 juillet 1934

PAR

Pierre PEYROT

Pharmacien

*Licencié ès-sciences physiques
Préparateur à la Faculté de Pharmacie
Prix « Jean Diacon » (1933).
Lauréat de la Faculté de Pharmacie*

POUR OBTENIR LE DIPLOME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN

JURY	{	MM. CANALS,	<i>Président.</i>
		CABANNES	{ <i>Assesseurs.</i>
		MOUSSERON	

GAP

IMPRIMERIE LOUIS JEAN

1934

**Le facteur
de dépolarisation de la lumière
diffusée par les liquides**

**Son application à la mesure de traces
de Fluorescence**

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTE DE PHARMACIE

N° 23

**Le facteur de Dépolarisation
de
la Lumière diffusée par les Liquides**
SON APPLICATION
à la Mesure de traces de Fluorescence

THÈSE

présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le 1934

PAR

Pierre PEYROT

Pharmacien

Licencié ès-sciences physiques

Préparateur à la Faculté de Pharmacie

Prix « Jean Diacon » (1933).

Lauréat de la Faculté de Pharmacie

POUR OBTENIR LE DIPLOME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN

JURY	{	MM. CANALS,	Président.
		CABANNES	} Assesseurs.
		MOUSSERON	

GAP

IMPRIMERIE LOUIS JEAN

1934

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM.

FONZES-DIACON (*, I. P. ☼, O. ☼)....	<i>Doyen.</i>
P.-J. TARBOURIECH (*, I. P. ☼).....	<i>Assesseur.</i>
LEBLAYE (A. ☼).....	<i>Secrétaire.</i>

PROFESSEURS

MM.

FONZES-DIACON (*, I. P. ☼, O. ☼)....	<i>Chimie minérale</i>
A. ASTRUC (O. *, I. P. ☼).....	<i>Pharmacie galénique et industrielle</i>
P. HOLLANDE (I. P. ☼).....	<i>Zoologie et microbiologie.</i>
P.-J. TARBOURIECH (*, I. P. ☼)	<i>Chimie organique.</i>
A. JUILLET (I. P. ☼).....	<i>Botanique et matière médicale.</i>
A. FAUCON (O. *, I. P. ☼, ☼, C. ✕, G. O. ✕).....	<i>Pharmacie chimique.</i>
E. CANALS (I. P. ☼).....	<i>Physique.</i>
M. MOUSSERON.....	<i>Chimie analytique et toxicologie.</i>

DOYEN HONORAIRE

M. G. MASSOL (*, I. P. ☼, ☼)

PROFESSEUR HONORAIRE

M. F. JADIN (O. *, I. P. ☼), Doyen hon. de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

CHARGÉS DE COURS

MM.

FONZES-DIACON (*, I. P. ☼, O. ☼)....	<i>Toxicologie.</i>
A. ASTRUC (O. *, I. P. ☼).....	<i>Hydrologie.</i>
P. HOLLANDE (I. P. ☼).....	<i>Zoologie.</i>
P.-J. TARBOURIECH (*, I. P. ☼)	<i>Chimie biologique.</i>
A. JUILLET (I. P. ☼).....	<i>Botanique.</i>
A. FAUCON (O. *, I. P. ☼, ☼, C. ✕, G. O. ✕).....	<i>Fonctions en chimie organique.</i>
MOYE, Doyen honoraire de la Faculté de Droit (*, I. P. ☼).....	<i>Législation pharmaceutique.</i>

AGRÉGÉ

M. P. JAULMES, chargé d'Agrégation

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM.

L. FARRÉ (I. P. ☼).....	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
DAUBIAN-DELISLE (*, I. P. ☼).....	<i>Physique.</i>
SUSPLUGAS	<i>Histoire naturelle.</i>

Nota. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.



A MA GRAND-MÈRE

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A Monsieur le professeur CANALS,
Professeur de physique à la Faculté de Pharmacie.

A Monsieur le professeur CABANNES,
Professeur de physique à la Faculté des Sciences.
Membre correspondant de l'Institut.
Chevalier de la Légion d'honneur.

A Monsieur le professeur MOUSSERON,
Professeur de chimie analytique et toxicologie à la
Faculté de Pharmacie.

AVANT-PROPOS

Au moment de présenter cette thèse, je tiens à adresser à M. le Professeur CANALS le témoignage de ma bien vive reconnaissance. Je n'oublierai jamais le bienveillant accueil qu'il me fit dans son laboratoire et la joie que j'éprouvai quelques temps après à devenir son préparateur. M. le Professeur CANALS, avec une grande bonté, n'a cessé de me guider et de m'encourager dans mon travail; je suis heureux de lui exprimer ici mon respectueux attachement et ma profonde gratitude.

M. le Professeur CABANNES, en acceptant de faire partie de mon jury de thèse, m'a fait l'honneur de la haute autorité scientifique qui s'attache à son nom. Les conseils de ce Maître éminent m'ont apporté une aide précieuse. Je prie M. le Professeur CABANNES de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je suis heureux de remercier M. le Professeur MOUSSERON de l'intérêt qu'il me témoigne en prenant place dans ce jury.

Il m'est aussi très agréable d'exprimer à tous mes MAITRES de la Faculté de Pharmacie mes sentiments reconnaissants.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Dans son ouvrage sur la diffusion moléculaire (15) Monsieur le Professeur J. CABANNES signalait les écarts, souvent considérables, existant entre les valeurs des facteurs de dépolarisation de la lumière diffusée par les liquides fournies par les différents auteurs, et il ajoutait que certaines mesures étaient à reprendre.

Le but de ce travail a été tout d'abord de mesurer le facteur de dépolarisation de quelques liquides déjà étudiés. Je me suis ensuite adressé à des séries nouvelles, en particulier des corps cyclaniques et cycléniques.

Enfin, grâce au facteur de dépolarisation, j'ai pu mesurer des traces de fluorescence et j'ai appliqué cette dernière étude soit à des corps fluorescents en solution, soit à des liquides chimiquement purs.

PREMIERE PARTIE

Le facteur de dépolarisation
de la lumière diffusée
par quelques liquides

CHAPITRE I

LA DIFFUSION MOLECULAIRE DE LA LUMIERE

La lumière diffusée par les fluides

Un milieu transparent et homogène éclairé diffuse de la lumière dans toutes les directions. Ce phénomène s'observe dans les gaz ou les liquides parfaitement privés de poussières, ce qui exclut l'hypothèse initialement admise d'une diffusion par les particules étrangères en suspension dans le fluide.

Lord RAYLEIGH attribua, le premier, en 1899, cette émission de lumière aux molécules elles-mêmes du milieu diffusant. SMOLUCHOWSKI et EINSTEIN étendirent la théorie de Lord RAYLEIGH à tous les milieux.

Monsieur J. CABANNES (15) en 1913, observa et étudia le premier, dans les appareils de laboratoire, la lumière diffusée par les gaz. Vers la même époque, MARTIN mettait en évidence la diffusion moléculaire de la lumière dans les liquides.

Divers auteurs ont, depuis, entrepris l'étude générale de la diffusion moléculaire : les fluides purs dans les conditions les plus variées de température et de pression, les mélanges de deux liquides, les solutions aqueuses de sels ont été successivement étudiés.

Le phénomène de diffusion moléculaire s'explique par la théorie électromagnétique classique : les électrons des molécules, sous l'action de l'onde électromagnétique qui

constitue la lumière incidente, subissent une vibration forcée de même fréquence que la vibration excitatrice. Les déplacements des charges polarisent la molécule et font apparaître un moment électrique induit. La molécule éclairée va rayonner des ondes électromagnétiques, tout comme un oscillateur de HERTZ; ce sera le rayonnement diffusé.

L'intensité de la lumière diffusée dépend du nombre et du groupement des molécules diffusantes. Un milieu constitué par des molécules régulièrement réparties ne diffuserait pas de lumière, les vibrations réémises se détruisant par interférence. La diffusion est produite uniquement par les fluctuations que subissent les propriétés du milieu matériel en chacun de ses points. Ces fluctuations sont dues à l'agitation thermique qui déplace les molécules et modifie ainsi, d'un point à un autre du volume éclairé, leur répartition (fluctuation en densité), leur orientation et la polarisation induite dans chacune d'elles. Un milieu rigoureusement homogène (un tel milieu n'a pas d'existence réelle) ne diffuserait pas la lumière.

La lumière diffusée a en première approximation même fréquence que la lumière incidente¹, mais l'intensité varie proportionnellement à la quatrième puissance de la fréquence, quand les particules diffusantes sont petites vis-à-vis de la longueur d'onde (loi de Lord RAYLEIGH). Si la lumière incidente est de la lumière blanche, la lumière diffusée sera d'un bleu analogue au bleu du ciel.

¹ En réalité la diffusion moléculaire est un phénomène complexe, on constate par diffusion: (16)

1°) l'apparition de part et d'autre, de la raie incidente d'un spectre (discontinu dans les gaz, continu dans les fluides denses) C'est l'effet *Cabannes-Daure*.

2°) la présence de raies ou de bandes nouvelles, dont la différence de fréquence avec la raie incidente est liée aux molécules diffusantes, c'est l'effet *Raman*.

Un milieu constitué par des molécules isotropes éclairé en lumière polarisée diffuserait de la lumière polarisée; en effet, considérons trois axes coordonnés ox , oy , oz rectangulaires, un fluide en o éclairé par un faisceau de rayons parallèles à ox et polarisé dans le plan xoy . La lumière réémise dans la direction oy , constituée par des vibrations électriques parallèles à oz , serait complètement polarisée. Or, l'expérience montre que la lumière diffusée par les fluides est toujours partiellement dépolarisée; on en déduit que les molécules sont optiquement anisotropes.

Le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée

Si on éclaire un fluide en o (fig. 1) avec un faisceau

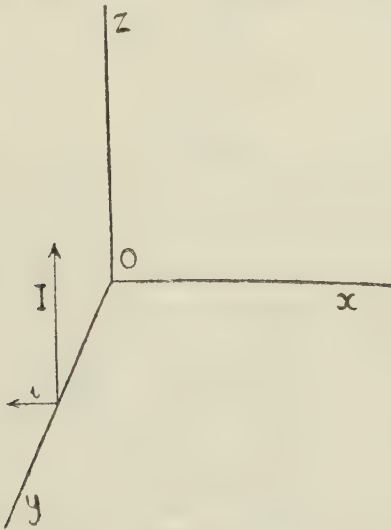


Fig. 1

parallèle de lumière naturelle dirigé selon xo , la lumière diffusée selon la direction oy , à 90° du faisceau incident est partiellement polarisée. Cette lumière peut être consi-

dérée comme résultant de la superposition de deux vibrations rectangulaires incohérentes, l'une d'intensité maximum I , perpendiculaire au plan xoy , l'autre d'intensité minimum i parallèle aux rayons incidents. On appelle facteur de dépolarisation, le rapport :

$$\rho = \frac{i}{I}$$

L'expérience et la théorie s'accordent pour placer I parallèle à oz et i parallèle à ox .

Si l'on observe le faisceau primaire, non plus à 90° , mais selon une direction faisant avec ox un angle β , on a : (15).

$$\rho(\beta) = \rho + (1 - \rho) \cos^2 \beta$$

Si le faisceau incident est constitué par de la lumière polarisée, (le plan de polarisation étant parallèle à xoy) on a pour le facteur de dépolarisation une valeur ρ_1 . Il existe entre ρ et ρ_1 , la relation simple :

$$\rho = \frac{2 \rho_1}{1 + \rho_1}$$

On appelle le faisceau lumineux excitateur faisceau primaire, le faisceau diffusé, faisceau secondaire.

La variation du facteur de dépolarisation, avec la longueur d'onde est petite et inférieure généralement aux erreurs expérimentales, comme le montrent les mesures de MM. J. CABANNES et MARTIN (15). La dispersion de ρ conformément à la théorie est donc très faible et n'a pas encore expérimentalement été mise nettement en évidence.

Les variations de la dépolarisation avec la température sont également faibles. MM. CABANNES et GRANIER (14) ont trouvé pour le benzène au voisinage de 20 centi-

grades $\frac{\Delta \rho}{\Delta t} = 0,00075$. Pour l'heptane des mesures de

MARTIN, on tire $\frac{\Delta \rho}{\Delta t} = 0,00025$.

Le facteur de dépolarisation et l'anisotropie optique des molécules

L'anisotropie optique des molécules fait toujours apparaître dans la lumière diffusée une vibration normale à la vibration excitatrice. On admet, avec **LANGEVIN**, que les éléments de symétrie des molécules sont au point de vue optique ceux d'un ellipsoïde à trois axes rectangulaires inégaux dirigés suivant Mu , Mv , Mw . Le moment induit dans la molécule a pour module AE , si le champ incident E est parallèle à Mu , BE s'il est parallèle à Mv et CE s'il est parallèle à Mw . C'est l'inégalité de ces trois paramètres A , B , C qui caractérise l'anisotropie des molécules. On admet en première approximation que les ions et les atomes sont optiquement isotropes, on attribue l'anisotropie de la molécule à l'action sur chacun des atomes des doublets induits dans tous les autres. La dépolarisation n'est pas liée à la forme géométrique de la molécule; le calcul de l'anisotropie des molécules à partir du facteur de dépolarisation est relativement facile dans les gaz parfaits, il est au contraire très difficile et incertain dans le cas des fluides denses; en effet dans ce cas la force électrique qui agit sur un électron ne peut pas se confondre avec la force électrique de l'onde incidente, il faut lui ajouter la résultante des forces produites par le déplacement de tous les autres électrons du volume éclairé, de plus, pour composer chacune des ondes diffusées correspondant à des volumes élémentaires, il faut connaître les lois de fluctuations des molécules.

On peut admettre que la lumière diffusée se compose de deux termes : l'un dû aux fluctuations en densité, l'autre dû aux fluctuations en orientation (dépendant de l'anisotropie des molécules). Le terme des fluctuations en densité est complètement polarisé; le terme des

fluctuations en orientation est à peu près complètement dépolarisé.

Le facteur de dépolarisation est donc lié à la structure moléculaire; il permet d'estimer qualitativement dans les liquides l'anisotropie des molécules.

Le facteur de dépolarisation dans les liquides

Les liquides diffusent à volume égal beaucoup plus de lumière que les gaz. On n'a pas comme pour ceux-ci, des phénomènes à peine perceptibles, mais au contraire, facilement observables. « Si l'on concentre les rayons du soleil dans une cuve de benzène avec une lentille de 50 cm. de distance focale ouverte à $\frac{F}{10}$ la brillance du filet de lumière bleue qui marque le faisceau incident peut atteindre $0,005 \text{ bd/cm}^2$ » (15).

Les auteurs qui ont fait des mesures de facteur de dépolarisation dans les liquides sont :

J. CABANNES, GANS, GANESAN, KRISHNAN, MARTIN, RAMAN, RAMANATHAN, ROCARD, SWEITZER, VENKASTEVARAN.

Les résultats obtenus et les références bibliographiques figurent dans l'ouvrage de M. J. CABANNES : la diffusion moléculaire de la lumière (15), paru en 1929. Depuis cette date, seuls SALVAIRE (45), GANS et STUART (26) ont mesuré des facteurs de dépolarisation dans les liquides.

CHAPITRE II

MESURES DU FACTEUR DE DEPOLARISATION DANS LES LIQUIDES

Principe de la mesure

Soit A et a les amplitudes des composantes incohérentes de la lumière diffusée (fig. 2). Le facteur de

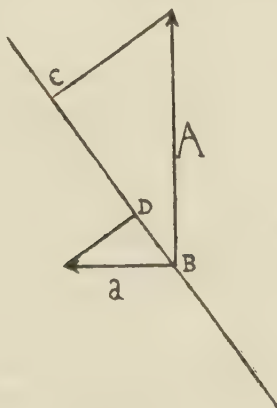


Fig. 2

dépolarisation est le rapport des intensités de ces deux composantes. On a :

$$\rho = \frac{i}{I} = \frac{a^2}{A^2}$$

en écrivant que les intensités lumineuses sont proportionnelles au carré des amplitudes.

La mesure s'effectue généralement par la méthode de CORNU dont le principe est le suivant : la lumière diffusée

latéralement traverse un prisme biréfringent dont les arêtes sont parallèles au faisceau primaire; le faisceau diffusé est ainsi dédoublé en deux faisceaux polarisés : l'un suivant oz , l'autre suivant ox . A la suite du prisme biréfringent est placé un nicol mobile autour d'un axe parallèle à oy . Par rotation du nicol, on affaiblit inégalement les intensités des deux faisceaux. Soit : $BC = A_n$ et $BD = a_n$ les projections de A et a sur la section principale du nicol. Pour une certaine orientation, ces projections sont égales (fig. 3), soit α l'angle que fait alors le

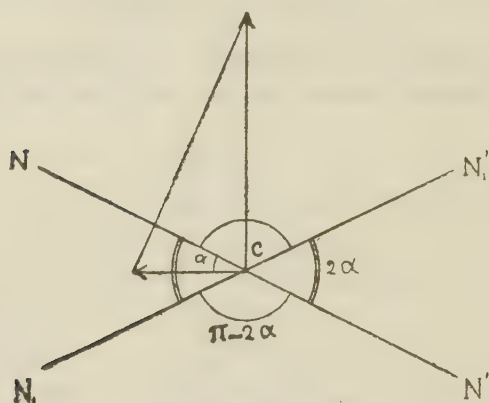


Fig. 3

plan de section principale avec le plan xoy , sa connaissance entraîne celle de la dépolarisation car :

$$A_n = a_n = A \sin \alpha = a \cos \alpha$$

$$\frac{a}{A} = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \operatorname{tg} \alpha$$

$$\rho = \frac{i}{I} = \frac{a^2}{A^2} = \operatorname{tg}^2 \alpha$$

La mesure de ρ est ainsi ramenée à une mesure photométrique et à la détermination de l'angle α . Cet angle n'est pas mesuré directement, mais l'on considère deux positions successives du nicol pour lesquelles les deux

images du faisceau primaire ont même brillance. On mesure ainsi soit l'angle $(\pi - 2\alpha)$ correspondant à l'angle NCN_1 , ou N_1CN' soit l'angle 2α correspondant à N_1CN ou $N'CN_1$. Il ne peut y avoir confusion entre ces deux angles car 2α est inférieur à 90° et $(\pi - 2\alpha)$ est supérieur à 90° puisque $i < I$. Dans les liquides, la valeur du facteur de dépolarisation ρ est toujours comprise entre 0 et 6/7.

Appareils

Le soleil et différentes sources artificielles (arc au charbon, arc au tungstène, arc au charbon à pointe de célite, arc au mercure en quartz) ont été successivement utilisés par les auteurs qui ont fait des mesures de dépolarisation.

J'ai utilisé le soleil et l'arc au mercure. Dans le premier cas, j'ai fait des mesures visuelles; dans le second cas, des mesures photographiques.

MESURES VISUELLES :

Le montage utilisé pour les mesures visuelles est représenté (fig. 4). Un miroir M, à inclinaison réglable, en-

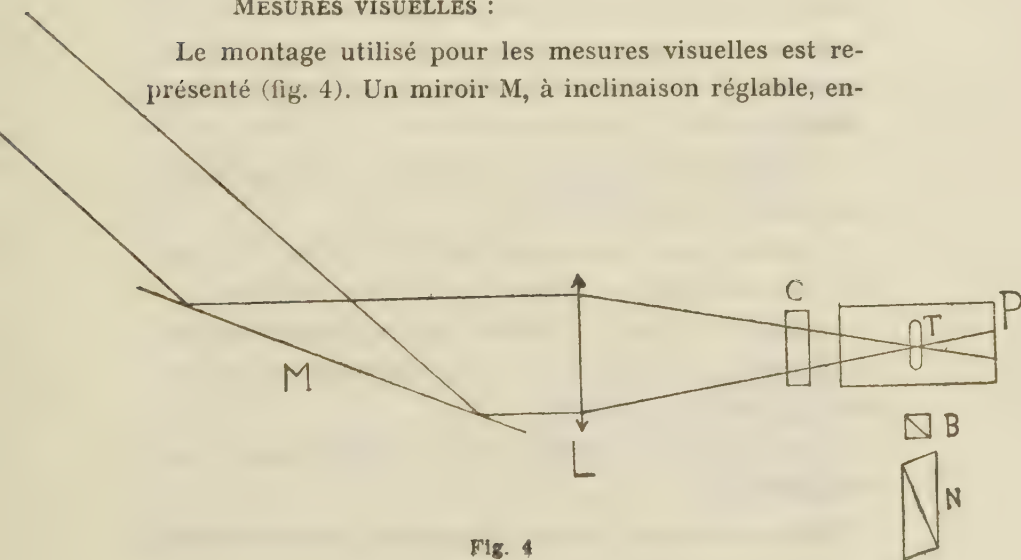


Fig. 4

voie un faisceau de rayons solaires sur une lentille L de 30 cm. de distance focale et ouverte à $\frac{F}{3}$. Le tube T contenant le liquide à examiner est placé au foyer de la lentille et plonge dans une cuve P, à faces parallèles, remplie de benzine, ce qui supprime l'effet du dioptré et réduit la réflexion sur la face extérieure du tube. La lumière ainsi réfléchie, pourrait pénétrer dans le champ d'observation et gêner les mesures. En c, une cuve, à faces parallèles, contenant une solution concentrée sulfurique de sulfate de quinine. Des diaphragmes et des chicanes en carton noirci arrêtent la lumière parasite et réalisent un fond noir pour l'observation. De plus, la partie coudée, du tube contenant le liquide, est entourée d'un ruban d'étoffe noire.

En B, un prisme biréfringent, et, en N, un nicol, sont fixés dans des bonnettes et montés sur un même support munie de vis calantes. Le biréfringent est solidaire d'un cadran gradué en degrés et demi-degrés. Le nicol tourne par l'intermédiaire d'un bouton moleté et sa rotation est mesurée à l'aide d'un vernier au trentième.

Dans les montages, pour la mesure du facteur de dé-polarisation, j'ai observé les précautions suivantes signalées par M. J. CABANNES (15).

1° Eviter toute altération de l'état de polarisation des faisceaux de lumières étudiés.

2° Eviter toute lumière parasite et réaliser un fond noir devant lequel on observe le faisceau primaire.

3° Régler le faisceau diffusé à 90° du faisceau primaire et placer les arêtes du prisme biréfringent parallèlement au faisceau primaire.

Il faut utiliser des récipients dont la biréfringence soit négligeable.

Enfin, pour éviter les erreurs systématiques introduites

par un fond imparfaitement noir, j'ai utilisé un faisceau primaire très étroit et l'angle de duplication du biréfringent était assez faible pour que les deux images du faisceau se dessinent sur le même fond.

Réglage. — On doit rendre le faisceau primaire horizontal et faire la mesure de ρ à 90° . Ce dernier réglage n'a pas à être précis. La section principale du biréfringent doit être verticale. Pour cela, on vise un fil à plomb bien éclairé et l'on tourne le biréfringent dans sa bonnette jusqu'à ce que les deux images du fil soient confondues; l'erreur possible de ce réglage est nettement inférieure aux erreurs de mesures.

Technique de la mesure. — On place l'œil, bien abrité de toute lumière étrangère, derrière le nicol et on fait tourner celui-ci jusqu'à ce que les deux images du faisceau aient même brillance. On prend deux positions consécutives d'égalité. Par différence de lecture sur le cadran gradué, on a soit l'angle 2α , soit l'angle $(\pi - 2\alpha)$. De là, on déduit ρ par la relation

$$\rho = \operatorname{tg}^2 \alpha$$

Les résultats s'expriment généralement en 100 ρ . Les mesures visuelles ne fournissent le plus souvent qu'un ordre de grandeur de la dépolarisation, l'œil se fatigant rapidement; les mesures photographiques sont au contraire beaucoup plus précises.

MESURES PHOTOGRAPHIQUES :

Le montage utilisé pour les mesures photographiques est représenté (fig. 5). La source lumineuse en A est un arc à vapeur de mercure en quartz (modèle Gallois à basculage) fonctionnant avec rhéostat sous 110 volts continus; la tension aux bornes de l'arc est 60 volts environ.

Après allumage, la lampe est maintenue horizontale. Une lentille L de 30 cm. de distance focale ouverte à $\frac{F}{3}$ donne une image de la lampe au double de la distance focale. Un diaphragme rectangulaire D permet de limiter dans

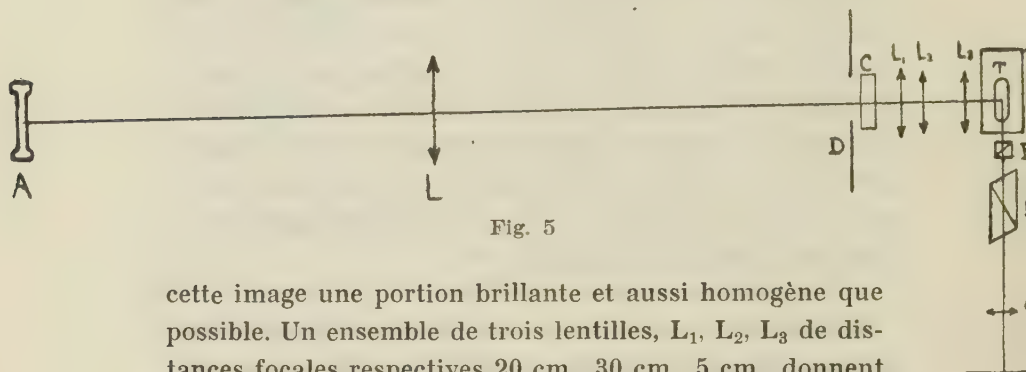


Fig. 5

cette image une portion brillante et aussi homogène que possible. Un ensemble de trois lentilles, L_1 , L_2 , L_3 de distances focales respectives 20 cm., 30 cm., 5 cm., donnent une image de la source en T. Les ouvertures de ces trois lentilles sont suffisantes pour ne pas diaphragmer le faisceau.

L'image de l'arc se forme dans une cuve, à faces parallèles, remplie de benzine où l'on place le tube contenant le liquide à étudier. Une cuve, à faces parallèles, C; contenant une solution concentrée acide de sulfate de quinine, est placée sur le faisceau primaire pour arrêter les radiations violettes et ultra-violettes de l'arc au mercure.

L'ouverture du faisceau qui converge en T a 24° environ et l'image de l'arc est à cet endroit un petit rectangle lumineux de

1 cm. $\times$ 2 mm.

On peut, grâce à ce montage, mesurer les facteurs de dépolarisation avec de très faibles quantités de liquides. Il est possible de pratiquer l'examen dans des tubes de diamètre intérieur égal à 5 mm., ce qui correspond à des volumes de liquide de l'ordre du demi-centimètre cube. A 90° du faisceau primaire sont placés le biréfrin-

gent et le nicol, montés de la même façon que pour les mesures visuelles.

A la suite du nicol se trouve l'appareil photographique. Son objectif O est constitué par l'oculaire d'un microscope de 4 cm. de distance focale et ouvert à $\frac{F}{2}$, afin

d'éviter les poses longues. La plaque photographique est placée dans un châssis mobile permettant, dans son plan, des déplacements repérables. L'appareil est muni de trois vis calantes, reposant dans des rainures métalliques d'un support fixe, ce qui rend facile de l'enlever et le remettre. La mise au point se fait en substituant au faisceau primaire une carte de visite vivement éclairée et en faisant varier le tirage jusqu'à ce que l'image des caractères se forme nettement sur un verre dépoli placé dans le châssis.

Les précautions et le réglage du montage sont les mêmes que pour les mesures visuelles. L'appareillage est placé dans une salle obscure, l'arc à mercure est enfermé dans une caisse de bois noircie, munie de trous d'aération et percée d'une fenêtre.

Des cartons noirs et des rideaux d'étoffe noire entourent l'ensemble, arc et lentille L. Diverses chicanes et diaphragmes en carton noirci, arrêtent toute la lumière parasite.

Longueur d'onde et température des mesures. — Dans ces conditions opératoires, on peut considérer la mesure comme approximativement monochromatique. La cuve de quinine absorbe sur le faisceau primaire les radiations violettes et ultra-violettes de l'arc au mercure. Le jaune et le vert ont peu d'action sur la plaque photographique qui est surtout impressionnée par le groupe indigo de l'arc au mercure. Les mesures peuvent être con-

sidérées comme faites avec une longueur d'onde, voisine de 4358 Å.

La température de la mesure est indiquée pour chaque liquide étudié.

Marche d'une expérience. — Le tube, contenant le liquide à examiner, fixé sur un support crémaillère, est convenablement centré sur le faisceau primaire; on s'en assure en l'examinant derrière le nicol.

La mesure se fait en procédant par tâtonnements. Une détermination visuelle rapidement faite est toute indiquée pour donner approximativement la position du nicol (le montage de la fig. 5 est suffisamment lumineux pour le permettre).

On fait sur la même plaque des poses de degré en degré (ou de demi degré en demi degré) de part et d'autre des deux positions d'égalité présumées. Les images obtenues sont suffisamment petites pour faire facilement 14 photographies sur la même plaque de format $6,5 \times 9$ cm.

Le temps de pose est lui aussi déterminé par tâtonnements. Avec un peu d'habitude, on arrive à l'évaluer approximativement à l'œil d'après l'intensité de diffusion. Il varie avec les différents corps étudiés depuis 3 secondes avec les xylènes, jusqu'à une minute avec l'eau. L'obturateur est constitué simplement par un carton noir placé sur le trajet du faisceau primaire.

Remarquons que l'erreur sur le temps de pose importe peu puisque l'on compare deux images du faisceau primaire, posées un temps identique.

L'angle correspondant à l'égalité d'éclairement se lit par interpolation sur le cliché. La méthode la plus exacte en apparence utiliserait le microphotomètre. On tracerait alors un graphique en portant en abscisses les lo-

garithmes des tangentes des angles α lus sur le cadran gradué et, en ordonnés, les différences de densité des deux images du faisceau primaire. La rencontre de la courbe avec l'axe des abscisses donne l'angle correspondant à l'égalité. Mais cette méthode ne peut pas être employée ici, les deux images ne sont pas absolument homogènes, ce sont les photographies d'une caustique de lentille possédant un éclat plus ou moins irrégulier. Aussi le microphotomètre, n'étudiant qu'une portion restreinte des images donne des résultats différents suivant l'endroit examiné. Pour ces raisons, j'ai employé simplement l'interpolation à vue qui en apparence moins précise que la première méthode, donne de meilleurs résultats. L'œil reçoit une impression d'ensemble qui permet une appréciation plus exacte de l'opacité moyenne.

Plaques photographiques utilisées. — J'ai utilisé des plaques Fulgur (Guilleminot) à grande sensibilité (2100 H.D.).

Les clichés étaient toujours développés dans les mêmes conditions pendant 12 minutes à une température voisine de 20° dans un révélateur de composition :

Métol : 2 gr.

Hydroquinone : 5 gr.

Sulfite de soude : 35 gr.

Carbonate de potasse : 35 gr.

Eau : 1000 cc.

et fixés dans la solution :

Hyposulfite de soude : 250 gr.

Bisulfite de soude liquide : 50 gr.

Eau : 1.000 gr.

Précisions de la mesure. — Nous avons le facteur de dépolarisation ρ qui est donné par l'égalité

$$\rho = \operatorname{tg}^2 \alpha$$

En désignant par $\Delta \rho$ l'erreur absolue sur ρ et $\Delta \alpha$ l'erreur absolue sur α on a :

$$\Delta \rho = 2 \operatorname{tg} \alpha \Delta (\operatorname{tg} \alpha) = 2 \operatorname{tg} \alpha \frac{1}{\operatorname{Cos}^2 \alpha} \Delta \alpha = 2 \operatorname{tg} \alpha (1 + \operatorname{tg}^2) \Delta \alpha = 2 \operatorname{tg} \alpha (1 + \rho) \Delta \alpha.$$

L'erreur relative sur ρ est égale à :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{2 \operatorname{tg} \alpha \Delta \alpha}{\operatorname{Cos}^2 \operatorname{tg}^2 \alpha} = \frac{2 \Delta \alpha}{\sin \alpha \cos \alpha} = \frac{4 \Delta \alpha}{\sin (2 \alpha)}$$

En interpolant à l'œil on obtient sur α une précision de 15' environ ce qui correspond à $\Delta \alpha = 0.0043$. L'erreur

relative sur les diverses mesures est comprise entre $\frac{2}{100}$

et $\frac{4}{100}$ environ.

Corrections de convergence, dues à l'ouverture du faisceau primaire. — La mesure de ρ ne serait exacte que si le faisceau primaire était constitué par des rayons parallèles. Pour avoir davantage de lumière, on fait converger le faisceau, au voisinage du liquide étudié, ce qui équivaut partiellement à une observation oblique, d'une part, et à une erreur de réglage du prisme, d'autre part. Il faut donc faire subir à la valeur ρ' de la dépolarisation trouvée expérimentalement une correction $\Delta \rho$ dite de convergence (15).

$$\Delta \rho = \rho - \rho'$$

Plusieurs auteurs ont fait l'étude théorique de cette correction de convergence : RAMAKRISHNA RAO et GANS ont donné des formules théoriques. Le terme correctif a une valeur énorme qui atteint et dépasse même la valeur mesurée. M. J. CABANNES (15) a fait à ces formules théoriques le reproche de ne pas tenir compte des dimensions finies des sources lumineuses, des pertes par réflexion sur la lentille, plus considérables pour les rayons marginaux que pour les rayons centraux, et de considé-

rer la lentille comme parfaitement corrigée des aberrations sphériques et chromatiques. Aussi, cet auteur estime que, pour la correction de convergence, il ne reste qu'une méthode sûre, celle de la correction expérimentale en faisant varier l'ouverture de la lentille. On détermine, par extrapolation, la valeur de ρ correspondant à une convergence nulle. M. J. CABANNES montre encore que, suivant l'importance de la caustique axiale de la lentille, la correction de convergence sera plus ou moins grande. Elle pourra s'annuler si la lentille présente une forte aberration sphérique; l'aberration chromatique contribuera, elle aussi, à réduire le terme correctif. RAO a pu faire ainsi varier, au cours de ses mesures, l'ouverture du faisceau incident, de $4^{\circ} 40'$ à 22° , sans observer de changement de la dépolarisation mesurée.

J'ai étudié dans le montage photographique la correction expérimentale de la convergence en m'adressant au benzène qui diffuse beaucoup de lumière. J'ai fait varier l'ouverture du faisceau primaire à l'aide de diaphragmes de différents diamètres placés contre la lentille L_3 et j'ai mesuré, dans chaque cas, le facteur de dépolarisation par photographie. Les valeurs des diverses ouvertures correspondaient à 24° ; 11° ; $5^{\circ} 45'$ et 3° . Dans tous les cas j'obtins pour ρ la même valeur $\rho = 0,49$. La correction de convergence dans ce montage est donc négligeable; ceci tient, probablement, à ce que la lentille L_3 est une lentille présentant une caustique axiale très importante.

Purification des liquides pour la mesure du facteur de dépolarisation

Les deux causes perturbatrices principales dans la mesure du facteur de dépolarisation des liquides sont les poussières et la fluorescence.

Poussières. — Les poussières interviennent dans la diffusion de la lumière d'une manière dépendant de leurs dimensions. Si le liquide renferme en suspension des particules très fines, dont le diamètre est de l'ordre de grandeur des radiations lumineuses (particules colloïdales), elles vont diffuser une lumière polarisée. Par suite, les mesures de ρ donneront des valeurs trop petites. « On vérifie que le liquide ne contient pas de particules gênantes en l'observant, non plus à 90° du faisceau primaire, mais dans une direction inclinée, de quelques degrés seulement, sur ce faisceau. Dans une telle direction, la diffusion moléculaire devient faible vis à vis de la diffusion par les particules colloïdales qui se détachent comme de brillantes étoiles sur fond sombre » (15).

Fluorescence. — Des radiations du faisceau primaire peuvent exciter, dans certains cas, la fluorescence des liquides. La lumière de fluorescence n'est sensiblement pas polarisée (Cf. chap. I, deuxième partie), il s'en suivra donc des valeurs du facteur de dépolarisation entachées d'une erreur par excès.

Pour déceler une trace de fluorescence, on peut employer, soit la méthode des écrans complémentaires, soit la méthode du déplacement de l'écran.

La fluorescence peut-être due, soit à une impureté dissoute, soit aux molécules elles-mêmes du liquide étudié. Dans ce dernier cas, il faut séparer les radiations par un jeu d'écrans colorés, sur le faisceau incident et sur le faisceau diffusé et éliminer ainsi la lumière de fluorescence.

Avec les liquides que j'ai étudiés, j'ai toujours laissé systématiquement une cuve contenant une solution sulfurique de sulfate de quinine, absorbant dans le faisceau primaire les radiations violettes et ultra-violettes, excitatrices principales de la fluorescence.

Technique de purification. — Plusieurs procédés ont été indiqués pour purifier les liquides en vue de l'examen du facteur de dépolarisation.

On peut les ultra filtrer *lentement* sur des membranes de collodion. ROCARD (44) a constaté que le diamètre des pores du filtre ne joue qu'un rôle secondaire vis à vis de la lenteur de la filtration; le filtre agissant probablement par absorption des colloïdes. On élimine, par cette méthode, les particules ultramicroscopiques, mais on ne supprime pas la fluorescence due à des traces d'impuretés dissoutes.

Un second procédé, que SWEITZER (47) a appliqué aux solutions salines, est celui de l'enveloppement par formation d'un précipité (hydrate d'alumine, sulfate de baryum, etc...) au sein même du liquide. On laisse déposer et l'on décante par siphonnage, avec des précautions spéciales, le liquide surnageant. Le temps minimum du dépôt du précipité varie, suivant sa nature, de deux semaines à plusieurs mois. Le précipité ne doit pas avoir d'action chimique sur le liquide étudié. Cette méthode, longue et délicate, ne débarrasse pas de la fluorescence.

Enfin une troisième façon de purifier les liquides, est la distillation dans le vide, sans ébullition, utilisée pour la première fois par MARTIN. C'est ce procédé que j'ai suivi.

On emploie des récipients de forme particulière représentés (fig. 6) et constitués par deux parties : le tube d'observation T est soudé sur le col d'un ballon B dont la capacité est légèrement supérieure à celle de T. Ces tubes ont des volumes variables depuis 25 cc. jusqu'à moins de 1 cc. On nettoie ces récipients avec une solution de bichromate de potasse sulfurique. On rince soigneusement à l'eau distillée, puis à l'alcool et enfin à l'éther. On les sèche en chauffant légèrement. Le liquide, chimiquement pur, est

introduit dans le ballon B. On fait le vide par l'ajutage C de façon à chasser de l'appareil tous les gaz autres que la vapeur du corps à étudier. On ferme au chalumeau le tube à l'étranglement C. On plonge T dans un mélange

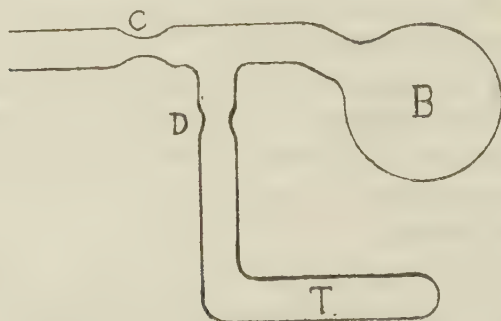


Fig. 6

réfrigérant constitué par un mélange d'acétone et de neige carbonique. Le ballon B peut demeurer généralement à la température de la salle où l'on opère. Dans le cas de liquides peu volatils, on place dans le voisinage de B, un bec Bunsen recouvert d'une toile métallique.

Quand les premières portions du liquide ont distillé en T, on rince le tube par agitation et on les fait passer à nouveau dans le ballon B en renversant le tube. On recommence plusieurs fois cette même opération. On distille alors jusqu'à ce que T soit complètement rempli; on peut alors si l'on veut, séparer au chalumeau le tube T par une soudure en D, ou bien les conserver ensemble pour effectuer des distillations ultérieures dans le cas où la lumière, ou toute autre cause, aurait altéré le liquide.

L'ensemble des opérations de distillation dure une demi-journée environ.

Cette méthode de distillation dans le vide, sans ébullition, élimine les poussières et toute fluorescence due à des traces d'impuretés dissoutes.

Reproduction du cliché obtenu pour la mesure du facteur de dépolarisation du paraxylène



50°30' 50° 49°30' 49° 48°30'



126°30' 127° 127°30' 128° 128°30'

(Le cliché a été agrandi trois fois).

Le faisceau primaire est dédoublé par le prisme biréfringent et les deux images sont ramenées à égalité par rotation du nicol.

Le chiffre correspondant à chaque photographie représente l'angle lu sur le cercle gradué. Dans ce cas il y a égalité à 127°30' et 49°30'; d'où $2\alpha = 78^\circ$.

CHAPITRE III

RESULTAT DES MESURES DU FACTEUR DE DEPOLARISATION DE QUELQUES LIQUIDES PURS

Les résultats obtenus pour les divers liquides que j'ai considérés, sont exprimés en 100ρ et figurent dans le tableau I. Toutes les mesures, sauf indication contraire, ont été faites par photographie et correspondent à peu près à la longueur d'onde du groupe indigo de l'arc au mercure. La température en degrés centigrades et l'erreur absolue de la mesure sont indiquées pour chaque liquide.

Les valeurs obtenues par KRISHNAN¹ sont aussi indiquées dans le tableau I.

L'eau, l'éther et le benzène sont trois liquides dont la mesure du facteur de dépolarisation a été effectuée par un assez grand nombre d'auteurs.

L'eau a donné pour 100ρ les valeurs suivantes : 6,7 (MARTIN); 12,5 (RAMAN); 12 (GANS); 7,9, (KRISHNAN); 10, RAMANATHAN); 11 (ROCARD); 10,9 (SWEITZER). Sa mesure présente d'assez grandes difficultés : d'une part, l'eau conservée dans des récipients en verre, même en Pyrex, l'attaque avec formation de silice colloïdale, ce qui donne des valeurs trop faibles du facteur de dépolarisation; d'autre part, l'eau est, par sa constitution, légèrement fluorescente (Cf. deuxième partie), ce qui tend à donner

¹ Les références bibliographiques correspondant à la plupart des auteurs que je cite dans ce chapitre se trouvent dans: « La moléculaire de la lumière » de M. J. CABANNES (15).

TABLEAU I⁽¹⁾

	100 ρ	Erreur absolue sur 100 ρ	Tempé- rature	Valeurs données KRISHNAN
Eau	11,2	0,3	17	7,9
Hexane	9,9	0,3	18	9,9
Bromure de méthyle ..	21,7	0,5	21	
Bromure d'éthyle.....	26,0	0,6	21	25
Chlorure de propyle....	16,2	0,4	22	16,3
Bromure de propyle....	25,1	0,6	22	25
Bromure d'isopropyle...	26,8	0,6	21,5	26,4
Nitrite d'isobutyle.....	20,4	0,5	21	
Nitrate d'isobutyle.....	39,0	0,8	21	
Alcool amylique.. ..	12,5	0,3	23	9,8
Chlorure d'amyle.....	17,3	0,4	21	
Bromure d'amyle.....	25,9	0,6	21	
Nitrate d'amyle.....	41,4	0,8	21	
Ether étylique.....	9,0	0,3	17	8
Benzène	49,0	0,9	16	47
Toluène	55,8	1	19	52,5
o. Xylène.....	57,8	1	14	38
m. Xylène.....	58,9	1	15	56
p. Xylène.....	65,6	1	19	66
Alcool benzylique	58,9	1	16	62,0
Nitrobenzène ²	43,3	0,9	18	74
Cyclopentane	11,3	0,3	20	
Ethylcyclopentane	12,0	0,3	18,5	
Cyclohexane	7,7	0,3	21	
Méthylcyclohexane	11,1	0,3	20	
Ethylcyclohexane	15,5	0,4	21	
Diméthyl 1-2 cyclohexane	10,7	0,3	21	
Diméthyl 1-3 cyclohexane	10,8	0,3	21	
Diméthyl 1-4 cyclohexane	11,8	0,3	21	
Cycloheptane	11,1	0,3	21	

¹ Nous tenons à adresser nos biens vifs remerciements à M. le professeur J. Cabannes, à M. le doyen Godechot et à M. le professeur Tarboureich qui nous ont aimablement prêté la plupart des produits étudiés dans ce travail.

Les autres produits utilisés étaient des produits purs des établissements Kahlbaum ou Rhône-Poulenc.

² Les mesures pour le nitrobenzène sont visuelles et effectuées avec les radiations jaunes de l'arc au mercure.

TABLEAU I (suite)

	100 ρ	Erreur absolue sur 100 ρ	Tempé- rature	Valeurs données par KRISHNAN
Méthylcycloheptane	17,1	0,4	21	
Cyclooctane	13,2	0,4	18	
Méthylcyclooctane	22,2	0,5	20	
Cyclopentène	22,2	0,5	18,5	
Méthyl-1-cyclopentène Δ_1	33,3	0,7	22	
Ethyl-1-cyclopentène Δ_1	32,0	0,6	21	
Epoxycyclopentène	37,5	0,7	21	
Cyclohexène	28,9	0,6	21	
Méthyl-1-cyclohexène Δ_1	31,0	0,6	22	
Méthyl-3-cyclohexène Δ_1	24,8	0,5	21	
Ethyl-1-cyclohexène Δ_1 ..	32,0	0,6	21	
Diméthyl-1-4- cyclohexè- ne Δ_1	32,0	0,6	21	
Triméthyl-1-3-4-cyclohe- xène Δ_3 ou Δ_4	36,1	0,7	21	
Epoxycyclohexène	22,4	0,5	20	
Cycloheptène	27,7	0,6	21	
Méthyl-1-cycloheptène Δ_1	32,6	0,6	22	
Cyclooctène	33,3	0,7	20	

pour ρ des valeurs erronées par excès. C'est pour cette raison que RAMANATHAN et KRISHNAN ont fait leurs mesures en plaçant un verre rouge sur le faisceau primaire, mais malheureusement la précision de la mesure est diminuée dans ce cas. L'eau, dont j'ai mesuré le facteur de dépolarisation, a été ainsi purifiée : de l'eau distillée est mise en contact avec une faible quantité de bichromate de potasse et d'acide sulfurique; on distille en rejetant les premières portions. On distille à nouveau en présence de traces de baryte et on l'introduit dans un tube à examen optique où elle est distillée dans le vide sans ébullition¹.

¹ On n'emploie pas ici un mélange réfrigérant neige carbonique et acétone, mais simplement de la glace pour éviter que la solidification de l'eau ne fasse casser le tube.

La mesure du facteur de dépolarisation est faite aussitôt après sa purification pour éviter qu'elle ne soit souillée de silice colloïdale. Enfin, dans les conditions opératoires, la cuve de solution sulfurique de sulfate de quinine absorbe dans le faisceau primaire les radiations violettes et ultra-violettes, les plus susceptibles de provoquer la fluorescence de l'eau.

Le résultat que je donne 11,2 concorde parfaitement, aux erreurs d'expérience près, avec ceux de ROCARD et de SWEITZER.

Les différents auteurs s'accordent davantage sur la valeur du facteur de dépolarisation de l'éther : 9,3 (MARTIN); 8 (RAMANATHAN); 8,3 (RAMAN); 8,87 (GANS); 8,44 (GANESAN); 8 (KRISHNAN). Mon chiffre 9,0 se rapproche de ceux de GANS et de MARTIN.

Le benzène qui a fait l'objet de nombreuses mesures fournit des chiffres assez discordants : 48,5 (MARTIN); 45,0 (CABANNES, 1922) et 42 (CABANNES, 1927); 43 (RAMANATHAN); 39,8 (RAMAN); 44,5 (GANS); 47 (KRISHNAN); 43,8 (ROCARD); 48 (SWEITZER); 47,8 (SALVAIRE).

Le chiffre que je donne, 49, concorde aux erreurs d'expérience avec les résultats de MARTIN, SWEITZER et SALVAIRE. L'échantillon de benzène a été préparé de la façon suivante : du benzène pur, sans thiophène, est distillé sur sodium; on ne prend que la partie moyenne du distillat et on s'assure de sa pureté en vérifiant son point d'ébullition et de congélation. On le distille alors dans le vide selon la technique habituelle. Ce corps ainsi purifié ne présente pas de fluorescence.

Le toluène avait donné les résultats suivants : 49 (MARTIN); 43 (CABANNES); 40,0 (RAMAN); 50,7 (GANS); 52,5 (KRISHNAN).

La valeur que je trouve expérimentalement 55,8 est

supérieure à celles trouvées précédemment, cependant le toluène examiné ne présente pas de fluorescence.

MARTIN trouve le même facteur de dépolarisation pour le méta et le para Xylène 52,5; GANS, 53,3 pour le méta et 57,7 pour le para; SALVAIRE, 58,0 (ortho Xylène), 58,6 (méta Xylène), 63,3 (para Xylène); les chiffres de KRISHNAN sont donnés dans le tableau. Les résultats que j'obtiens s'accordent avec ceux de SALVAIRE pour l'ortho, le méta et le para Xylène et avec ceux de KRISHNAN pour le para et le méta; ces valeurs montrent que le facteur de dépolarisation varie chez les Xylènes suivant la place des radicaux méthyl; l'anisotropie optique de la molécule change. SALVAIRE a calculé, en partant de résultats expérimentaux déjà acquis, et par des considérations théoriques, les dépolarisations des trois Xylènes à l'état de vapeur. Il trouve des chiffres très voisins pour l'ortho et le méta et supérieurs pour le para. Il considère comme un fait d'expérience que les dépolarisations de plusieurs corps à l'état liquide se rangent dans le même ordre que celles de leurs vapeurs. On voit que les résultats confirment cette théorie puisque l'*o* et le *m* Xylène ne diffèrent que d'une quantité de l'ordre des mesures expérimentales, alors que le *p* Xylène a une valeur nettement supérieure.

Les différents auteurs ont obtenu pour l'hexane : 10 (MARTIN); 9,9 (KRISHAN); 10 (GANS et STUART).

Toutes ces valeurs, y compris celles que je donne, coïncident parfaitement. J'ai vérifié que l'hexane ne présentait pas de trace de fluorescence.

Les facteurs de dépolarisation trouvés pour le nitrobenzène sont assez différents : 68,2 (MARTIN); 73,3 (GANS 1923); 74,0 (KRISHNAN); 65,2 (GANS et STUART 1933). J'ai constaté plus loin que la radiation indigo de l'arc au mercure excite la fluorescence du nitrobenzène. Ce corps

diffusant beaucoup de lumière, il est possible de faire avec le montage représenté (fig. 5) des mesures visuelles en lumière jaune. Le faisceau primaire est filtré par une cuve de solution sulfurique de sulfate de quinine et deux écrans à la gélatine, l'un à l'éosine bleuâtre, l'autre au jaune véritable, de façon à ne laisser sensiblement passer que les radiations jaunes de l'arc au mercure. L'œil, étant très sensible à cette radiation, la précision sur α est de 15' environ. Je trouve, en opérant dans ces conditions, $100 \rho = 43,3$, valeur bien inférieure à celles obtenues jusqu'ici. Il semble que les valeurs élevées du facteur de dépolarisation du nitrobenzène soient erronées par la fluorescence. En effet, en opérant avec l'indigo de l'arc au mercure, j'ai avec le même produit $100 \rho = 87$ pour des mesures visuelles, et $100 \rho = 61$ pour des mesures photographiques, chiffres qui comprennent les valeurs précédemment trouvées par les différents auteurs. L'alcool benzylique et l'alcool amylique exceptés, les résultats communs avec KRISHNAN concordent assez bien. L'alcool benzylique me donne une valeur un peu plus faible que cet auteur, l'inverse se produit pour l'alcool amylique. Pour les alcools, KRISHNAN a filtré le faisceau primaire par un verre rouge, ce qui évite la fluorescence, mais ce qui enlève un peu de précision aux mesures.

Les facteurs de dépolarisation du nitrite et du nitrate d'isobutyle, du chlorure, du bromure et du nitrate d'amy- le n'avaient jamais été étudiées.

Parmi les carbures cyclaniques et leurs dérivés seul, le cyclohexane, avait été mesuré par MARTIN. Son chiffre $100 \rho = 8$ est parfaitement d'accord, à l'approximation près, avec la valeur 7, 7, que je trouve.

Dans les carbures cycléniques et leurs dérivés quatre corps ont été étudiés par J. CABANNES qui a obtenu les résultats suivants :

Cyclopentène	100 $\rho = 24$ (15°)
Cyclohexène	100 $\rho = 22,5$ (15°)
Méthylcyclohexène	100 $\rho = 24,5$ (18°)
Cycloheptène	100 $\rho = 17$ (12°)

Les valeurs correspondantes que je trouve diffèrent fortement pour le cycloheptène et pour le cyclohexène. Le méthyl 3. cyclohexène Δ_1 , concorde avec le méthylcyclohexène.

La valeur de ρ pour les carbures, contrairement à ce qui se passe dans les carbures à chaîne ouverte, ne croît pas progressivement avec le nombre d'atomes de carbone. Alors que le cyclopentane et le cycloheptane ont approximativement le même facteur de dépolarisation, le cyclohexane et le cyclooctane ont l'un, un pouvoir de dépolarisation plus faible; l'autre plus élevé.

En ce qui concerne les carbures cycléniques, on peut faire une observation analogue, il n'y a pas de relation simple entre ρ et le nombre d'atomes de carbone.

Tout comme l'a déjà constaté M. J. CABANNES (15) la présence d'une double liaison correspond à un accroissement du facteur de dépolarisation. Pour deux corps ne différant que par une double liaison, on constate dans le tableau I, une valeur beaucoup plus forte pour le composé non saturé que pour le composé saturé. De plus, le facteur de dépolarisation le plus élevé de la série cyclénique correspond au plus faible de la série cyclénique (méthylcyclooctane 22,2; cyclopentène 22,2).

Si l'on considère parmi les carbures à 6 atomes de carbone, l'hexane, le cyclohexane, le cyclohexène, le benzène, on voit que l'hexane et cyclohexane ont un facteur de dépolarisation voisin et faible; leurs molécules sont un peu anisotropes, surtout pour le cyclohexane. Quoique l'hexane soit constitué par une chaîne longue, l'anisotropie est faible; on sait (15) que la dépolarisation n'est pas

liée à la forme géométrique de la molécule. Le facteur de dépolarisation augmente avec le cyclohexène (1 double liaison) et surtout avec le benzène (3 doubles liaisons).

L'introduction dans la molécule d'un radical méthyl ou éthyl dans les carbures cyclaniques provoque une augmentation de ρ d'autant plus forte que le carbure a un plus grand nombre d'atomes de carbone. Une observation identique peut être faite avec les dérivés méthylés des cyclènes, toutefois, selon la position du dérivé méthylé, le facteur de dépolarisation peut diminuer (cyclohexène 28,9; méthyl. 1. cyclohexène Δ_1 31,0; méthyl. 3. cyclohexène Δ_1 , 24,8). L'augmentation du nombre de dérivés méthylés accroît légèrement ρ .

Le facteur de dépolarisation varie selon les dérivés diméthylés du cyclohexane. Le diméthyl 1-2 et 1-3, ne diffèrent sensiblement pas, tandis que le diméthyl 1-4 est nettement plus élevé. Il y a là un fait analogue à celui remarqué ci-dessus pour l'*o*, le *m* et le *p*, Xylène.

Les éther-sels étudiés montrent que le facteur de dépolarisation varie peu avec le radical organique. Par contre, on constate une augmentation très nette avec les différents éthers d'un même alcool en suivant l'ordre chlorure, nitrite, bromure, nitrate. Il semble aussi que ce soit l'influence de l'oxygène, doublement lié à l'azote qui, dans les nitrites et les nitrates, intervienne dans l'augmentation du facteur de dépolarisation. De même, on admet (15) que c'est l'oxygène doublement lié au carbone qui provoque un accroissement du facteur de dépolarisation lorsque l'on passe des alcools aux aldéhydes, cétones et éthers-sels.

*
**

En résumé, la dépolarisation est liée à la structure moléculaire et sa connaissance contribue à nous renseigner sur l'édifice moléculaire lui-même.

Un intérêt pratique du facteur de dépolarisation est son utilisation possible en analyse, le facteur de dépolarisation est une constante physique pour un composé chimique défini. Son intérêt est d'autant plus grand qu'il ne nécessite qu'une faible quantité de produit, qui n'est pas détruit dans la mesure.

On peut par cette méthode résoudre quelques problèmes de chimie analytique : identifier un corps pur, dont le facteur de dépolarisation est connu, et vérifier la pureté d'un produit, la présence d'impuretés se traduisant par une variation du facteur de dépolarisation.

CHAPITRE IV

VARIATION DU FACTEUR DE DEPOLARISATION DANS UN MELANGE CYCLOHEXANE-BENZENE. SON APPLICATION A L'ANALYSE

Une autre application analytique possible du facteur de dépolarisation est la détermination quantitative d'un mélange de deux liquides.

La dépolarisation dans les mélanges binaires n'a fait l'objet que de peu de travaux dont les plus importants sont ceux de SWEITZER (47) et de GANS et STUART (26). SWEITZER en 1927 s'est adressé à des solutions aqueuses de sels ou d'acides et a mesuré les variations du facteur de dépolarisation en fonction de la concentration du corps dissous. L'intérêt analytique dans ce cas est à peu près inexistant : d'une part la purification est difficile; d'autre part, les variations du facteur de dépolarisation sont faibles par rapport à la concentration du corps dissout.

GANS et STUART en 1933 ont mesuré la dépolarisation de mélanges de deux liquides et ont tiré de leurs résultats des considérations théoriques. La technique de leurs mélanges nécessitait chaque fois l'emploi d'un appareil compliqué permettant de distiller dans le vide une quantité connue de chacun des deux composés. Cette méthode élimine les poussières et la fluorescence, et permet de connaître, avec précision, la concentration du mélange, mais a le défaut d'être longue et de nécessiter un appareillage important. Ces auteurs ont successivement étu-

dié les mélanges benzène-hexane; tétrachlorure de carbone-benzène; nitrobenzène-tétrachlorure de carbone et nitrobenzène-hexane.

J'ai étudié la variation du facteur de dépolarisation dans le mélange cyclohexane-benzène. La difficulté est d'obtenir des produits de concentration déterminée et privés de poussières et de fluorescence.

J'ai utilisé pour cela la technique suivante qui tout en étant un peu moins rigoureuse que celle de GANS et STUART présente l'avantage d'être plus simple.

Technique des mélanges. — On utilise un tube à distillation dans le vide dont le schéma est représenté (fig. 6) que l'on nettoie avec les précautions habituelles. On introduit à la microburette le cyclohexane et le benzène chimiquement purs en proportions connues dans le ballon B. On refroidit fortement B en le plongeant dans la mixture acétone-neige carbonique jusqu'à ce que le mélange cyclohexane-benzène soit solidifié. On fait le vide et on ferme au chalumeau en C. Il est très important de refroidir au moment où l'on fait le vide, pour éviter que la perte par volatilisation ne change la concentration mutuelle des deux liquides.

On distille en refroidissant T et en chauffant très légèrement B. On rince à plusieurs reprises le tube T avec les premières portions du distillat. Enfin on distille complètement le mélange dans le tube T jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des traces de liquides dans le ballon B. On sépare alors T par une soudure en D et on homogénéise par agitation. La concentration du mélange obtenu n'est pas rigoureusement celle mise en expérience, mais suffisamment voisine de celle-ci pour n'entraîner sur le facteur de dépolarisation que des différences inférieures à la précision des mesures.

Le facteur de dépolarisation est déterminé par pho-

tographie selon la même technique que pour les corps purs.

Les résultats obtenus sont donnés ci-dessous dans le tableau II. Les quantités de benzène et de cyclohexane sont exprimées en grammes pour 100 grammes de mélange.

La température des mesures est 20° centigrades.

TABLEAU II

Cyclohexane	Benzène	100 ρ	Erreur absolue sur 100 ρ
100	0	7,7	0,3
88,3	11,7	20,7	0,5
77,0	23,0	24,8	0,6
66,1	33,9	28,3	0,6
55,5	44,5	32	0,7
35,6	64,4	36,1	0,7
17,3	82,7	43	0,8
0	100	49	0,9

Le graphique représentatif des variations du facteur de dépolarisation en fonction de la concentration en grammes du mélange cyclohexane-benzène est représenté (fig. 7).

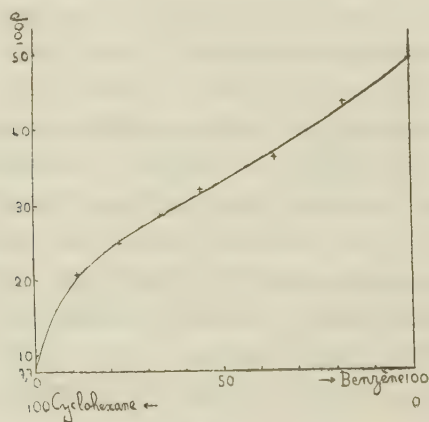


Fig. 7

GANS et STUART étudient les variations du facteur de dépoléarisation, non pas en fonction de la concentration en grammes, mais en fonction de la concentration moléculaire du mélange.

Soit un mélange renfermant P grammes de benzène et P' grammes de cyclohexane. P gr. de benzène correspondent à $\frac{P}{78} = N$ molécules de benzène.

P' gr. de cyclohexane correspondent à $\frac{P'}{84} = N'$ molécules de cyclohexane. On considère le rapport k :

$$k = \frac{N}{N + N'}$$

$k = 0$ correspond au cyclohexane pur; $k = 1$ correspond au benzène pur.

On peut aussi considérer le rapport :

$$k' = \frac{N'}{N + N'} = 1 - k.$$

$k' = 0$ correspond au benzène pur; $k' = 1$ correspond au cyclohexane pur.

Les résultats du tableau II, exprimés en concentration moléculaire figurent dans le tableau III.

TABLEAU III

100 ρ	k
7,7	0
20,7	0,125
24,8	0,243
28,3	0,356
32	0,463
36,1	0,661
43	0,837
49	1

On constate que la variation de ρ en fonction de la concentration du mélange cyclohexane-benzène a la même allure que pour le mélange hexane-benzène étudié par GANS et STUART.

On peut en utilisant le graphique de la figure 7 déterminer la composition d'un mélange cyclohexane-benzène par la mesure du facteur de dépolarisation. Le produit dont on veut effectuer l'analyse est introduit dans un tube et distillé selon la technique indiquée ci-dessus. On mesure le facteur de dépolarisation; la concentration des deux composants est donnée par interpolation graphique.

La précision de ce procédé est surtout grande dans le cas d'un mélange contenant peu de benzène. Le dosage par cette méthode semble comporter une erreur de 3 à 6 %, environ, suivant la concentration.

L'analyse quantitative par le facteur de dépolarisation est donc possible. Ce procédé semble particulièrement applicable dans le cas de liquides bouillants à des températures voisines et possédant des facteurs de dépolarisation nettement différents, comme par exemple un corps saturé et un corps à double liaison. La mesure présente le grand avantage de ne pas détruire le produit à examiner.

DEUXIEME PARTIE

Utilisation
du facteur de Dépolarisation
pour la mesure quantitative
de traces de fluorescence

CHAPITRE I

8 GENERALITES SUR LA FLUORESCENCE

Certaines radiations provoquent dans les milieux qu'elles éclairent une émission secondaire de lumière ou photoluminescence. Il faut distinguer dans ce phénomène la fluorescence qui cesse pratiquement aussitôt que s'arrête l'excitation, et la phosphorescence qui dure un temps observable après l'éclairement. Il y a, en réalité, entre ces deux phénomènes, non pas une différence de degré, mais de nature : dans la phosphorescence, l'énergie lumineuse absorbée ne peut être réémise que par emprunt d'énergie au milieu extérieur.

La fluorescence se produit dans des milieux très divers, gaz, liquides, solides toujours avec absorption sélective de la lumière excitatrice. Pour un milieu donné, seules certaines radiations excitent la fluorescence.

L'intensité de la fluorescence est, dans la plupart des cas, proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice (loi de KNOBLAUCH), mais une partie seulement de l'énergie lumineuse absorbée est transformée en lumière, la différence apparaît sous forme de chaleur.

La fluorescence proprement dite se différencie des résonnances optiques par le changement de fréquence de la lumière réémise : la fréquence moyenne des radiations de fluorescence est toujours inférieure à celles des radiations excitatrices (loi de STOKES). La proportion de lumière réémise avec une fréquence supérieure à celle de la lumière excitatrice est toujours faible.

Les spectres de fluorescence sont composés de bandes qui peuvent être isolées ou groupées.

La théorie quantique donne l'interprétation suivante de la fluorescence : (38) chaque molécule d'une substance fluorescente éclairée absorbe un quantum de rayonnement et passe de façon discontinue dans un état excité ou activé; elle revient spontanément après un temps très court à son état primitif, en libérant l'énergie reçue, soit sous forme d'un quantum de lumière, soit sous forme d'énergie cinétique aux molécules (échauffement).

La fluorescence dépend de la température, mais seulement de façon sensible, lorsque celle-ci subit des écarts considérables.

L'influence du solvant sur l'intensité et l'étendue spectrale de l'émission de fluorescence est très grande.

Certaines substances, tout à fait incolores, c'est-à-dire n'ayant aucune bande d'absorption dans le spectre visible ou même dans le proche infra-rouge ou le proche ultra-violet, introduites dans une solution fluorescente diminuent fortement l'intensité de la fluorescence, sans qu'il ne se produise aucune réaction chimique. L'absorption sélective reste la même. Si l'on dilue fortement la solution, la fluorescence réapparaît. De tels corps sont dits inhibiteurs incolores; citons, par exemple, les iodures, les sulfures, les sulfocyanures, les hydrosulfites, les chlorures et les bromures en milieu acide, les phénols et les amines nucléaires, etc..... D'une façon générale, ce sont des corps signalés comme antioxygènes. BOUCHARD (9-10-11) a étudié quantitativement l'influence du solvant et de certains inhibiteurs sur l'intensité de la fluorescence. Les inhibiteurs agissent généralement moins en milieux visqueux.

La fluorescence quelquefois peut présenter à l'œil le même aspect, que l'opalescence critique, phénomène de

diffusion moléculaire : les corps purs à l'état critique, et les mélanges binaires au point critique de miscibilité présentent des fluctuations en densité considérables, la lumière diffusée est alors très intense. Dans l'opalescence critique, il n'y a pas de changement de fréquence, ce phénomène n'est pas sélectif vis à vis des radiations excitatrices et le facteur de dépolarisation est très faible. Au contraire, la fluorescence est un phénomène sélectif; il y a changement de fréquence et la lumière est à peu près totalement dépolarisée.

Fluorescence des solutions. — L'intensité lumineuse, émise par une solution d'une substance fluorescente, passe par un maximum quand on fait croître la concentration de la substance dissoute. Si on appelle Φ le pouvoir fluorescent spécifique rapporté à l'unité de masse de la substance dissoute, F. PERRIN (38) a démontré expérimentalement que l'on a approximativement la relation :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc}$$

c étant la concentration de la substance dissoute Φ_0 et k des constantes.

S.-J. WAWILOW a montré qu'il y a une anomalie aux faibles concentrations et que l'on obtient une meilleure approximation avec les lois suivantes :

$$\Phi = \Phi_0 e^{-k(c-c_0)}$$

Si la concentration c de la substance dissoute est supérieure à la concentration c_0 ; et

$$\Phi = \Phi_0$$

quand la concentration c est inférieure à c_0 .

Le pouvoir fluorescent φ de la solution rapportée à l'unité de volume est donnée par la relation

$$\varphi = c \Phi$$

c étant la concentration de la substance fluorescente dissoute.

Variation de la fluorescence avec le pH du milieu. — L'éclat de la lumière de fluorescence des solutions varie avec le pH. Ces variations ont même pu être utilisées par MELLET et BISCHOFF (35), HOLTHOF (31) et surtout par VOLMAR et ses collaborateurs (50-51-52-53) pour des titrages avec indicateurs fluorescents. LINSER (34) a même proposé des déterminations fluorométriques de la concentration en ions hydrogènes.

Polarisation de la lumière de fluorescence. — On a admis longtemps que la lumière de fluorescence était complètement dépolarisée. F. WEIGERT (55) a trouvé le premier qu'elle était partiellement polarisée. Cette polarisation est très faible dans le cas de corps très fluorescents dissous dans un solvant peu visqueux, elle est au contraire plus importante pour les solutions peu fluorescentes et surtout pour les solutions visqueuses. Le taux de polarisation de la lumière de fluorescence (38) est défini par la relation

$$p = \frac{I_M - I_m}{I_M + I_m}$$

l'excitation étant faite par un faisceau de lumière parallèle polarisée et I_M et I_m étant les intensités maximum et minimum des vibrations pour les divers azimuths autour de la direction d'émission considérée. Le taux est compris entre 0 (lumière naturelle) et 1 (lumière totalement polarisée).

Ce taux s'exprime généralement en 100 p . Si l'on appelle ρ_f le rapport $\frac{I_m}{I_M}$ — on voit facilement que l'on a entre p et ρ_f la relation :

$$p = \frac{1 - \rho_f}{1 + \rho_f}$$

Si on excite avec de la lumière naturelle, on a (38) une valeur du taux de polarisation p' relié à p par :

$$p' = \frac{p}{2 - p}$$

Si l'on examine la lumière de fluorescence à 90° de la lumière excitatrice, I_m est le plus souvent parallèle à la direction de propagation du faisceau excitateur, et I_M perpendiculaire. Mais l'inverse se produit quelquefois; dans ce dernier cas, d'après la convention de signe faite par F. PERRIN (38), le taux de polarisation de la fluorescence prend une valeur négative. Dans le cas de solutions, la polarisation varie avec divers facteurs :

1. avec la concentration de la substance fluorescente, la polarisation constante aux grandes dilutions diminue et tend vers 0 aux fortes concentrations.

2. avec la longueur d'onde excitatrice; Mlle J. CAHEN (17) et MITRA (36) ont même constaté que pour une même solution, le taux de polarisation peut-être positif ou négatif suivant la longueur d'onde excitatrice utilisée.

3. avec la viscosité; la polarisation varie dans le même sens que la viscosité du milieu.

4. avec la température; dans ce cas la température a pour effet de faire d'abord varier la viscosité, comme celle-ci entraîne une variation de polarisation, il est difficile de connaître exactement le rôle exact de la température dans le phénomène, il semble, néanmoins, que le taux de polarisation décroisse, l'agitation thermique des molécules augmentant avec la température (38).

La polarisation est la même pour toutes les régions du spectre de fluorescence (36).

Recherche qualitative d'une trace de fluorescence. — M. J. CABANNES a indiqué à propos des erreurs possibles dans la mesure du facteur de dépolarisation, le moyen de rechercher une trace de fluorescence (15).

1° **Ecrans complémentaires.** On utilise deux écrans complémentaires A et B. L'écran A placé sur le faisceau

primaire arrête les radiations de basse fréquence, le deuxième placé sur le faisceau secondaire, les radiations de fréquence élevés. S'il n'y a pas de fluorescence, on ne doit pas observer de lumière selon le faisceau secondaire, plusieurs heures de pose ne doivent pas impressionner une plaque photographique.

2° Déplacement de l'écran. L'écran transmettant une lumière aussi homogène que possible, est placé successivement sur le faisceau primaire et sur le faisceau secondaire. Si la radiation excitatrice de la fluorescence est absorbée par l'écran, il y a plus de lumière dans le second cas que dans le premier.

CHAPITRE II

MESURE QUANTITATIVE DES TRACES DE FLUORESCENCE AU MOYEN DU FACTEUR DE DEPOLARISATION

Il est possible de déterminer quantitativement des traces de fluorescence par la méthode du déplacement de l'écran. SWEITZER (47) a mesuré par ce procédé les fluorescences de solutions aqueuses.

Si on a un liquide fluorescent et si on place sur le faisceau primaire un écran arrêtant les radiations excitatrices de la fluorescence, on trouve pour le facteur de dépolarisation la valeur ρ :

$$\rho = \frac{i}{I}$$

Si on place maintenant le même écran sur le faisceau secondaire, on trouve une valeur ρ' du facteur de dépolarisation. Soit $2f$ l'intensité de la fluorescence que l'on suppose complètement dépolarisée, elle ajoute aux deux composantes i et I de la lumière diffusée deux composantes égales f et on a :

$$\rho' = \frac{i + f}{I + f}$$

De ces deux relations on tire : $f = \frac{I\rho' - i}{(1 - \rho')}$

$$\frac{2f}{I + i} = \frac{2(I\rho' - i)}{(1 - \rho')(I + i)} = \frac{2(\rho' - \rho)}{(1 - \rho')(1 + \rho)}$$

Par la mesure de ρ et de ρ' on détermine le rapport $\frac{2f}{I+i}$ de l'intensité $2f$ de la lumière de fluorescence à l'intensité $(I+i)$ de la diffusion moléculaire.

On déduit $2f$ si l'on connaît $(I+i)$.

Il est facile de faire le calcul plus général en tenant compte que la lumière de fluorescence est partiellement polarisée. Soit F la composante maximum et f la composante minimum de la lumière de fluorescence.

$$\text{On pose } \rho_1 = \frac{f}{F}$$

On a $\rho = \frac{i}{I}$ l'écran placé sur le faisceau primaire.

Le même écran placé sur le faisceau secondaire, on a :

$$\rho' = \frac{i+f}{I+F}$$

D'où :

$$\frac{i+\rho_1 F}{I+F} = \frac{i+f}{I+F} = \rho'$$

$$i + \rho_1 F = \rho' I + \rho' F$$

$$F = \frac{\rho' I - i}{\rho_1 - \rho'}$$

$$F + f = \frac{(1 + \rho_1)(I\rho' - i)}{\rho_1 - \rho'}$$

$$\frac{F+f}{I+i} = \frac{(1+\rho_1)}{(\rho_1-\rho')} \times \frac{(I\rho'-i)}{I+i} = \frac{(1+\rho_1)}{(\rho_1-\rho')} \times \frac{(\rho'-\rho)}{(1+\rho)}$$

On détermine ainsi le rapport de l'intensité $(F+f)$ de la fluorescence à la diffusion moléculaire $(I+i)$ par trois mesures de dépolarisation ρ ; ρ' et ρ_1 .

Mesures de ρ ; ρ' , ρ_1 . — Les mesures de dépolarisation sont faites par photographie selon la technique indiquée précédemment et en utilisant le montage de la fig. 5.

Les filtres utilisés pour ces mesures sont :

1° Une cuve contenant une solution concentrée sulfurique de sulfate de quinine.

2° Un écran de *Wood*, en verre, à l'oxyde de nickel¹.

Mesure de ρ : on place la cuve de quinine sur le faisceau primaire.

Mesure de ρ' : on place la cuve de sulfate de quinine sur le faisceau secondaire entre le nicol et l'appareil photographique (la solution de sulfate de quinine douée de pouvoir rotatoire doit être placée après le nicol).

Mesure de ρ_1 : on place l'écran à l'oxyde de nickel sur le faisceau primaire, la cuve de quinine sur le faisceau secondaire. Dans ces conditions, seules des radiations de fluorescence impressionnent la plaque photographique.

¹ J'ai déterminé l'absorption de ces filtres avec un spectrographe HILGER à optique en quartz; le collimateur est dirigé suivant le faisceau primaire et la fente est placée à la place du tube (T).

S'il n'y pas de filtre, les principales radiations de l'arc au mercure qui passent sont: jaunes (5791 et 5770 Å) verte (5461 Å) vert chou (4917 Å), indigo (4358 Å), violette (4047 Å) ultra violet (3650 Å).

La cuve de sulfate de quinine, arrête l'ultra-violet et le violet. L'écran à l'oxyde de nickel laisse seulement passer les radiations ultra-violettes.

CHAPITRE III

FLUORESCENCE DES SOLUTIONS TRÈS DILUÉES DES SELS DE QUININE

La méthode du déplacement de l'écran est applicable à la détermination quantitative de la fluorescence des solutions aqueuses acides très diluées de sels de quinine.

Purification optique des solutions

Les solutions à examiner ne doivent pas renfermer de poussières. La distillation dans le vide ne pouvant être ici utilisée, la purification optique se fait par filtration lente à la pression ordinaire sur creusets à plaque filtrante en porcelaine ou en verre¹. On emploie le dispositif suivant (fig. 8) le creuset filtrant P est fixé à l'aide d'un



Fig. 8

¹ On peut avoir une idée de la grosseur de pores filtrantes par la mesure de la vitesse de filtration de l'eau ; avec le creuset

anneau de caoutchouc C sur un tube à entonnoir E; le tout repose sur le récipient R dans lequel on pratique l'examen optique de la solution. Les diverses parties de cet appareil s'emboîtent exactement les unes dans les autres et permettent la filtration à l'abri des poussières. Le creuset P est recouvert d'une lame de verre. On rince avec du liquide, filtré, à plusieurs reprises, le récipient R pour le débarrasser des poussières.

L'appareil est, avant chaque opération, nettoyé avec une solution sulfurique chaude de bichromate de potasse, puis rincé à l'eau.

Pour l'examen optique, le récipient R est placé dans la cuve à faces parallèles P (fig. 5) remplie d'eau.

Toutes les mesures sont faites à la température de 18° centigrades et par photographie.

Solutions sulfuriques de sulfate de quinine

Le *pH* sensiblement constant et égal à deux est obtenu par l'emploi de solutions $\frac{N}{100}$ de SO_4H_2 dans lesquelles on ajoute des traces connues de sulfate de quinine. Le *pH* ne varie sensiblement pas dans ces conditions.

Préparation des solutions. — On dissout avec une quantité juste suffisante d'acide sulfurique pur, 0 gr. 50

en porcelaine de 20 mm., de diamètre 1 h. 30 m. est nécessaire pour filtrer 25 cc. d'eau sous une hauteur de 1 cm. 5.

Avec le creuset en verre de 18 mm. de diamètre, 4 m., sont nécessaires pour filtrer le même volume d'eau sous une hauteur de 1 cm. 5.

Ces deux modes de filtration ont donné, l'un et l'autre, de bons résultats.

de sulfate basique de quinine¹ dans quelques centimètres cubes d'eau; on porte à 1.000 cc. avec de l'eau. On prélève 10 cc. de cette solution et on porte à 1.000 cc. avec de l'acide sulfurique $\frac{N}{100}$. On a ainsi une solution mère titrée de sulfate de quinine. On fait des dilutions en prélevant avec une pipette effilée² un nombre connu de gouttes de cette solution mère et en complétant à 100 cc. avec une solution d'acide sulfurique $\frac{N}{100}$.

Mesure de la polarisation de la fluorescence de ces solutions. — Les mesures de polarisation de la lumière de fluorescence ont été faites selon la technique indiquée ci-dessus, en utilisant un écran à l'oxyde de nickel sur le faisceau primaire et une cuve de sulfate de quinine sur le faisceau secondaire. J'ai constaté que la vibration de fluorescence d'intensité maximum est parallèle au faisceau incident et celle d'intensité minimum est perpendiculaire au faisceau incident. C'est l'inverse de ce que l'on observe dans la diffusion moléculaire. Le rapport ρ_1 est ici égal à $\frac{1}{0,96}$ avec une précision sur ρ_1 de 2 % environ.

Le taux p' de polarisation de la lumière de fluorescence correspondant est égal à — 0,02, avec une erreur absolue sur p' de 0,01. La méthode de CORNU, en effet, n'est pas sensible pour mesurer les faibles polarisations, aussi j'ai admis que la lumière de fluorescence est dans ce cas, **totale**ment dépolarisé. C'est-à-dire $\rho_1 = 1$. Cette polarisation de la lumière de fluorescence reste constante avec la concentration en sel de quinine, tout au moins dans les limites que j'ai considérées.

¹ Sulfate basique de quinine Codex (ADRIAN).

² 1 goutte de la pipette pèse 0 gr. 029.

Fluorescence de la solution $\frac{N}{100}$ d'acide sulfurique. —

Les solutions aqueuses d'acide sulfurique sont fluorescentes et l'intensité varie suivant l'acide employé : avec les acides sulfuriques ordinaires, elle est très forte, elle est bien moindre avec l'acide sulfurique pur POULENC (purifié par le procédé BERTRAND). C'est ce produit que j'ai employé.

La solution $\frac{N}{100}$ d'acide sulfurique m'a donné les résultats suivants : $\rho = 0,112$; $\rho' = 0,361$.

On trouve : $\frac{2f}{1+i} = 0,70$.

$2f$ étant l'intensité de fluorescence de la solution centimormale d'acide sulfurique.

Comme dans les solutions diluées les propriétés sont généralement additives, on peut admettre que la fluorescence observée $2F$ est la somme de la fluorescence $2f'$ due à la quinine d'une part, et de la fluorescence $2f$ de la solution sulfurique d'autre part. On a :

$$\frac{2F}{1+i} = \frac{2f}{1+i} + \frac{2f'}{1+i}$$

d'où :

$$\frac{2f'}{1+i} = \frac{2F}{1+i} - 0,70$$

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau IV

TABLEAU IV

Concentrations en sulfate basi- que de quinine en gr./cc.	Concentrations en quinine en gr/cc.	ρ	ρ'	$\frac{2f'}{1+i}$
$0,43 \times 10^{-8}$	$0,32 \times 10^{-8}$	0,112	0,455	0,43
$0,72 \times 10^{-8}$	$0,53 \times 10^{-8}$	0,112	0,528	0,88
$1,45 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-8}$	0,112	0,633	1,85
$2,9 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-8}$	0,112	0,730	3,42
$5,8 \times 10^{-8}$	$4,2 \times 10^{-8}$	0,112	0,839	7,40

Solutions chlorhydriques de chlorhydrate de quinine

J'ai fait des mesures analogues en employant comme solvant de l'acide chlorhydrique en solution $\frac{N}{100}$ ($pH = 2$) et en y ajoutant des traces connues de chlorhydrate de quinine. L'acide chlorhydrique était le produit pur POULENC.

Préparation des solutions. — On dissout 0 gr. 50 de chlorhydrate neutre de quinine¹ dans 1.000 cc. d'eau. On dilue au dixième avec de l'acide chlorhydrique $\frac{N}{100}$. Cette dernière solution est introduite par gouttes dans un volume connu d'acide chlorhydrique $\frac{N}{100}$.

Polarisation de la fluorescence. — J'ai obtenu pour la polarisation de la lumière de fluorescence les mêmes résultats que pour la solution sulfurique de sulfate de quinine. J'ai considéré, là aussi, en première approximation que la lumière de fluorescence est complètement dépolarisée.

Fluorescence des solutions aqueuses $\frac{N}{100}$ d'acide chlorhydrique. — La solution centinormale d'acide chlorhydrique est légèrement fluorescente, on trouve : $\rho = 0,112$. $\rho' = 0,189$.

Ce qui correspond à :

$$\frac{2f}{1+i} = 0,17$$

Comme pour les solutions sulfuriques de sulfate de

(1) Produit Codex (*Adrian*).

quinine j'ai admis que les phénomènes de fluorescence sont additifs, c'est à dire en désignant par $2 f'$ la fluorescence due à la quinine et $2 F$ la fluorescence totale, on a :

$$\frac{2 f'}{I + i} = \frac{2 F}{I + i} - 0,17$$

Les résultats obtenus figurent dans le tableau V.

TABLEAU V

Concentrations en chlorhydrate neutre de quini- ne en gr/cc.	Concentrations en quinine en gr/cc.	ρ	ρ'	$\frac{2 f'}{I + i}$
$0,43 \times 10^{-7}$	$0,32 \times 10^{-7}$	0,112	0,883	0,62
$0,87 \times 10^{-7}$	$0,64 \times 10^{-7}$	0,112	0,479	1,09
$1,4 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-7}$	0,112	0,568	1,73
$2,2 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	0,112	0,633	2,38
$2,9 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-7}$	0,112	0,692	3,22
$4,3 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-7}$	0,112	0,769	4,94

Approximation. — L'erreur relative sur $\frac{2 F}{I + i}$ est donnée par la relation :

$$\frac{\Delta \rho + \Delta \rho'}{\rho' - \rho} + \frac{\Delta \rho'}{1 - \rho'} + \frac{\Delta \rho}{1 + \rho}$$

Cette erreur relative varie de 5 à 12 % dans le cas de la quinine en solution sulfurique et de 5 à 9 % dans le cas de la quinine en solution chlorhydrique.

Une bonne mesure nécessite une valeur de ρ' pas trop voisine de ρ et d'autre part ρ' ne doit pas dépasser 0,75 environ.

Les résultats obtenus ci-dessus montrent que le facteur de dépolarisation ρ est constant et égal à 0,112 pour les solutions chlorhydriques et sulfuriques centi-normales, qu'elles soient additionnées ou non de tra-

ces de sel de quinine. Le facteur de dépolarisation pour l'eau pure précédemment déterminé est égal à 0,112. C'est-à-dire la même valeur que pour les solutions ci-dessus. SWEITZER (47) avait étudié simplement la variation de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique en fonction de la concentration : pour l'eau, il obtenait $\rho = 0,109$ et pour une solution contenant 7 gr. 15 % de HCl $\rho = 0,127$; par interpolation on trouve pour la solution centinormale $\rho = 0,110$. Cette variation de ρ quand on passe de l'eau à la solution $\frac{N}{100}$ de HCl est inférieure aux erreurs de mesures. Les valeurs que je donne concordent donc avec celles de SWEITZER, à l'erreur absolue (0,003) près.

On peut considérer, de façon analogue, que pour ces solutions étendues, l'intensité de la lumière diffusée ne

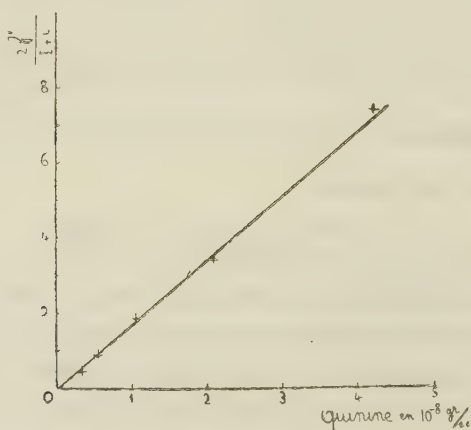


Fig. 9

varie sensiblement pas et est égale à celle de l'eau. SWEITZER a aussi étudié les variations de l'intensité des solutions aqueuses en fonction de la concentration. Ses résultats montrent qu'il faut une assez grande quantité de

corps dissous pour faire varier l'intensité de la lumière de façon appréciable.

Si l'on représente graphiquement les variations de l'intensité relative de la fluorescence $\frac{2 I'}{I + i}$ en fonction de la concentration en quinine, on obtient une droite dans le cas de la solution sulfurique (fig. 9) et dans le cas de la solution chlorhydrique (fig. 10).

Puisque $(I + i)$ est sensiblement constant, l'intensité de fluorescence est donc proportionnelle à la concentration du principe fluorescent, dans ce cas de solutions diluées la loi de WAWILOFF (Cf. chap. I, deuxième partie)

$$\varphi = \Phi_0 c$$

se vérifie bien pour ces dilutions.

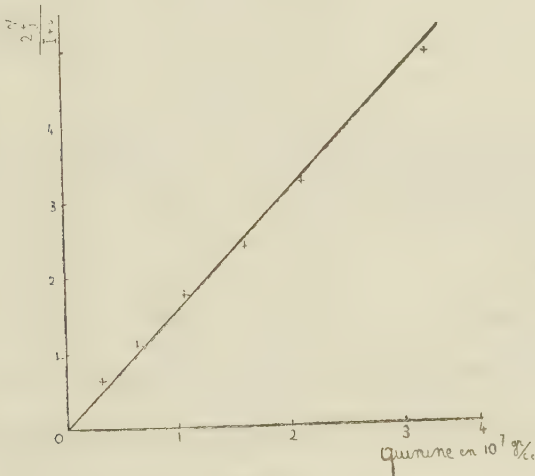


Fig. 10

SWEITZER a étudié par la méthode du déplacement de l'écran la fluorescence de l'eau et l'a trouvée constante quel que soit le mode de purification adopté, le tube et le temps depuis lequel on la conserve. Il a trouvé que cette

fluorescence de l'eau étant les 3/100^e de la diffusion moléculaire.

La fluorescence de l'eau pure distillée dans le vide m'a donné les résultats suivants :

$$\rho = 0,112. \quad \rho = 0,171.$$

$$\text{d'où : } \frac{2 f_1}{I + i} = 0,13.$$

en désignant par $2 f_1$ l'intensité de fluorescence et par $(I + i)$ l'intensité de la lumière diffusée par l'eau. Ce résultat fort éloigné de celui de SWEITZER, peut s'expliquer par la différence des conditions expérimentales; SWEITZER utilisait comme source lumineuse un arc au charbon à mèche de célite et faisait des mesures visuelles; mes déterminations sont faites avec l'arc au mercure et par photographie. L'œil est surtout sensible aux radiations jaunes vertes qui impressionnent peu la plaque photographique. Si le spectre de fluorescence de l'eau a son maximum d'intensité dans la région du bleu¹, la plaque photographique indiquera une fluorescence beaucoup plus forte que l'œil. De plus, il est possible que dans l'arc au mercure les radiations excitatrices de la fluorescence de l'eau soient plus intenses que dans l'arc au charbon.

Dans les mesures de solutions étendues de sels de quinine le rapport $\frac{2 f'}{I+i} = r$ représente le rapport de la fluorescence à la diffusion moléculaire de l'eau. Or l'eau est

¹ RAMANATHAN a obtenu pour le facteur de dépolarisation de l'eau, en plaçant des écrans sur le faisceau diffusé les résultats suivants:

Verre bleu.....	11,0
Verre vert.....	10,8
Verre rouge.....	10,2

fluorescente, dans les mêmes conditions expérimentales ¹ on trouve que sa fluorescence $2 f_1$ rapportée à la diffusion moléculaire est :

$$\frac{2 f_1}{1+i} = 0,13$$

On a

$$\frac{2 f'}{1+i} = r$$

d'où :

$$\frac{2 f'}{2 f_1} = \frac{r}{0,13}$$

Si l'on fait la fluorescence de l'eau égale à l'unité, il vient :

$$2 f' = \frac{r}{0,13}$$

$\frac{r}{0,13}$ représente la fluorescence rapportée à celle de l'eau. Les résultats des tableaux IV et V deviennent alors les suivants : (Tableau VI).

TABLEAU VI

	Concentration en quinine en gr/cc.	Fluorescence rappor- tée à l'eau
Sulfate en solution sulfurique	$0,32 \times 10^{-8}$	3,3
	$0,53 \times 10^{-8}$	6,7
	$1,0 \times 10^{-8}$	14
	$2,1 \times 10^{-8}$	26
	$4,2 \times 10^{-8}$	57
Chlorhydrate en solution chlorhydrique	$0,32 \times 10^{-7}$	4,7
	$0,64 \times 10^{-7}$	8,4
	$1,0 \times 10^{-7}$	13
	$1,6 \times 10^{-7}$	18
	$2,1 \times 10^{-7}$	25
	$3,2 \times 10^{-7}$	38

¹ L'eau présente des bandes RAMAN importantes (16 bis). Par examen spectrophotographique de l'eau en utilisant comme source lumineuse l'arc au mercure j'ai constaté la présence de la bande RAMAN 3450 cm^{-1} excitée par 3650 Å et 4047 Å superposée à un spectre de fluorescence. En plaçant une cuve de quinine devant la fente du spectrographe, j'ai obtenu un spectre de fluorescence

D'après ces résultats, on peut remarquer que la quinine en solution sulfurique est sensiblement dix fois plus fluorescente que la quinine en solution chlorhydrique (à même pH égal à 2). On constate là la forte action inhibitrice des ions CL en milieu acide.

La mesure de l'intensité de la lumière de fluorescence fait appel généralement à des procédés photométriques. Citons en particulier : le fluoromètre de F. PERRIN (49), qui est un photomètre à coin comparant l'éclat de fluorescence de la solution étudiée à une solution étalon de la même substance fluorescente; le procédé E. BAYLE, R. FABRE, H. GEORGE (5-8) par comparaison au spectrophotomètre d'YVON à une source de lumière blanche, en tenant compte de la sensibilité de l'œil aux diverses radiations visibles; le panscope de RIPERT et BERNHEIM (42) basé sur le principe du photomètre différentiel; la cellule photoélectrique avec divers écrans colorés (48).

R. FABRE (23-24-25) a fait des dosages quantitatifs par détermination spectrophotométrique de l'intensité de fluorescence. En particulier dans l'étude de l'élimination urinaire de la quinine, il a constaté que la limite de visibilité est atteinte quand la concentration (en quinine) de la liqueur d'extraction est de l'ordre de $\frac{1}{500.000}$.

La mesure par le facteur de dépolarisation permet de déterminer des fluorescences extrêmement faibles, que les procédés photométriques habituels ne sauraient ap-

s'étendant approximativement de l'indigo au vert chou et la présence de la bande RAMAN excitée par 4047 Å. Cette bande dont la dépolarisation est 0,4 (16 *bis*) contribue elle aussi à augmenter le facteur de dépolarisation de l'eau quand on place successivement la cuve de quinine sur le faisceau primaire et sur le faisceau secondaire. Le chiffre 0,13 donné i-dessus n'est donc pas dû uniquement à la fluorescence, mais aussi à la bande RAMAN 3450 cm⁻¹ excitée par le violet.

précier. Prenons, par exemple, le cas de la quinine en solution sulfurique (considéré ci-dessus), les concentrations correspondantes en quinine sont comprises entre

$$0,32 \times 10^{-8} \text{ gr/cc et } 4,2 \times 10^{-8} \text{ gr/cc.}$$

On peut calculer quelle serait la quantité minimum de quinine décelable par la méthode du déplacement de l'écran, en admettant que l'intensité de la lumière de fluorescence reste proportionnelle à la concentration. On a trouvé, pour la solution centinormale d'acide sulfurique $\rho = 0,361$. L'approximation sur α' angle correspondant à ρ' est de $15'$. La plus petite quantité de quinine appréciable est celle qui provoquera un accroissement pour α' de $30'$ ce qui donne pour ρ' la valeur 0,375. D'où l'accroissement $d\rho' = 0,014$.

$$\text{En posant : } y = \frac{2 f}{1 + i} = \frac{2(\rho' - \rho)}{(1 - \rho')(1 + \rho)}$$

On a :

$$dy = \frac{2}{1 + \rho} \frac{(1 - \rho') d\rho' + (\rho' - \rho) d\rho'}{(1 - \rho')^2} = \frac{2}{1 + \rho} \frac{(1 - \rho) d\rho'}{(1 - \rho')^2}$$

En remplaçant les lettres par leurs valeurs il vient pour dy une valeur d'environ 0,06.

Cette augmentation de fluorescence correspond à une concentration en quinine de $0,04 \times 10^{-8} \text{ gr./cc.}$

En faisant le même calcul dans le cas de la solution chlorhydrique de chlorhydrate de quinine, on trouve que la concentration en quinine minimum décelable est $0,02 \times 10^{-7} \text{ gr./cc.}$

Cette méthode, basée sur le facteur de dépolarisation paraît applicable pour déceler et doser des traces très faibles de quinine que tout autre procédé ne pourrait apprécier.

CHAPITRE IV

CONTROLE DE LA PURETE DU BENZENE PAR DES MESURES DE FLUORESCENCE

Une application de la fluorescence consiste dans le contrôle de la pureté des composés chimiques. Si le corps n'est pas fluorescent, des impuretés fluorescentes sont facilement décelées. Si le corps pur est lui-même fluorescent, l'examen de la lumière de fluorescence renseigne sur sa pureté; mais l'examen qualitatif à l'œil est insuffisant et trop imprécis, il faut avoir recours, soit à l'étude du spectre, soit à des procédés de mesure quantitatifs de l'intensité. ANDANT (2) a déterminé photographiquement les spectres de fluorescence d'une vingtaine d'alcaloïdes et fait l'enregistrement des clichés au microphotomètre. Cette méthode donne des indications suffisantes sur la caractérisation des alcaloïdes par les limites d'étalement et la position des maxima d'intensité des spectres. E. BAYLE et R. FABRE (8 — 6) ont pu suivre la purification et l'hydrastine par le tracé des courbes de répartition de l'intensité de fluorescence dans le spectre visible. Ces mesures étaient faites avec un spectrophotomètre d'YVON par comparaison avec une source étalon de lumière blanche et en tenant compte de la sensibilité de l'œil aux diverses radiations. Ces auteurs ont pu ainsi déceler de faibles quantités de berbérine ajoutée à l'hydrastine.

Le facteur de dépolarisation permet de faire des mesures quantitatives de traces de fluorescence par la méthode du déplacement de l'écran. Ce procédé est applicable au contrôle de la pureté de certains liquides : par exemple le benzène.

Les mesures du facteur de dépolarisation sont faites en utilisant le montage représenté (fig. 5). Dans ce cas, la lumière diffusée par le benzène est suffisamment intense pour se contenter de mesures visuelles. L'appareil photographique est enlevé et l'œil se place derrière le nicol.

Le filtre utilisé est, ici encore, une cuve à faces parallèles contenant une solution concentrée sulfurique de sulfate de quinine placée pour la mesure de ρ et de ρ' successivement sur le faisceau primaire et sur le faisceau secondaire, selon la technique indiquée ci-dessus.

Le benzène pur sans thiophène distillé dans le vide sans ébullition, donne les résultats suivants : la cuve de quinine sur le faisceau primaire, on trouve : $\rho = 0,49$; la même cuve sur le faisceau secondaire, on trouve encore $\rho' = 0,49$. Par conséquent, le benzène pur distillé dans le vide ne présente pas de traces de fluorescence. Certains auteurs ont indiqué que le benzène est légèrement fluorescent, ceci n'est dû qu'à des impuretés dissoutes.

L'étude par la méthode du déplacement de l'écran, de divers échantillons de benzènes commerciaux plus ou moins purs, ou plus ou moins altérés, permet de suivre les relations entre les impuretés et l'intensité de la fluorescence. Tous ces produits sont débarrassés de poussières, pour l'examen optique, par filtration sur porcelaine avec un dispositif analogue à celui de la fig. 8. Mais, ici, l'anneau de caoutchouc est remplacé par une bande de papier pour éviter d'introduire de la fluorescence par dissolution partielle du caoutchouc,

L'examen de plusieurs échantillons d'origines différentes, soit de benzène pur exempt de thiophène, soit de benzine commerciale dite cristallisable, a donné les mêmes valeurs, aux erreurs d'expérience près.

$$\rho = 0,49 \text{ et } \rho' = 0,57$$

On peut remarquer que la cuve de quinine, dans ce cas, arrête toutes les radiations excitatrices de la fluorescence puisque l'on trouve $\rho = 0,49$, valeur correspondant au facteur de dépolarisation du benzène pur distillé dans le vide. Par conséquent la valeur élevée de ρ' est due à la fluorescence. De là on tire le rapport de la fluorescence à la diffusion moléculaire par la relation.

$$\frac{2f}{1+i} = \frac{2(0,57 - 0,49)}{(1 - 0,57)(1 + 0,49)} = 0,25$$

On voit que les faibles quantités de thiophène que contient la benzine cristallisable du commerce ne provoque pas de fluorescence sensible puisque la benzine sans thiophène et la benzine cristallisable ont le même taux de fluorescence.

Le benzène, exposé plusieurs heures à l'air et à l'action de l'arc au mercure en quartz, subit une légère altération et présente un faible jaunissement. Dans les conditions expérimentales, le rayonnement de l'arc au mercure était filtré par du verre qui ne laissait passer que le proche ultra violet. La benzine cristallisable, ainsi irradiée, présente une augmentation considérable de sa fluorescence, on trouve les valeurs suivantes :

$$\rho = 0,87 \text{ et } \rho' = 0,96$$

Puisque ρ présente une valeur de 0,87 supérieure au facteur de dépolarisation de la benzine pure distillée dans le vide, c'est que la cuve de quinine n'arrête pas toutes les radiations susceptibles d'exciter la fluorescence; il semble, en particulier, qu'elle soit aussi excitée par les radiations du groupe indigo de l'arc au mercure.

Cette fluorescence $2 f_1$ excitée par l'indigo a pour intensité relative :

$$\frac{2 f_1}{I + i} = \frac{2 (0,87 - 0,49)}{(1 - 0,87) (1,49)} = 3,9$$

La fluorescence $2 f$ excitée par les radiations violettes et ultra-violettes est :

$$\frac{2 f}{I + i} = \frac{2 (0,96 - 0,49)}{(1 - 0,96) (1,49)} - 3,9 = 11,8$$

On voit donc que la benzine ainsi irradiée acquiert une fluorescence énorme excitée d'une part par les radiations ultra-violettes et violettes, et, d'autre part, par des radiations de longueurs d'onde plus grandes.

Cette benzine irradiée, purifiée par une simple distillation, devient incolore et donne pour ρ et ρ' les mêmes valeurs, aux erreurs d'expérience près, que la benzine cristallisable. c'est-à-dire $\rho = 0,49$ et $\rho' = 0,57$. Il semble donc que sous l'irradiation du proche ultra-violet, en présence de l'air, le benzène subisse partiellement une transformation chimique aboutissant à un corps peu volatil, possédant en solution benzénique une fluorescence énorme.

Le benzène pur anhydre est quelquefois desséché sur sodium, si celui-ci est souillé de quelques traces d'huile de naphte servant à sa conservation, celle-ci peut introduire de la fluorescence facilement décelable. Si, par exemple, un échantillon de benzène pur donnant pour ρ et ρ' les valeurs respectives de 0,49 et 0,57, on ajoute 1,5 $^{o}/_{00}$ huile de naphte, on trouve :

$$\rho = 0,49 \text{ et } \rho' = 0,63$$

La fluorescence totale est alors égale à :

$$\frac{2 f}{I + i} = \frac{2 (0,63 - 0,49)}{(1 - 0,63) (1 + 0,49)} = 0,50$$

et a passé sous l'action de l'impureté de 0,25 à 0,50 soit une augmentation de 0,25. Ceci montre que, dans cer-

tains cas, des échantillons de benzène chimiquement purs, conservés sur sodium, peuvent présenter une fluorescence anormale due simplement à des impuretés du sodium.

La fluorescence renseigne donc sur la pureté du benzène. Ce corps pur, distillé dans le vide, ne présente pas la moindre trace de fluorescence. Le benzène pur, sans thiophène, et le benzène cristallisable du commerce présente une fluorescence à peu près constante; elle devient énorme dans le cas où le benzène a été irradié en présence de l'air par l'arc au mercure.

CHAPITRE V

MESURE DES TRACES DE FLUORESCENCE DE QUELQUES LIQUIDES CHIMIQUEMENT PURS

Quelques auteurs ont cherché à établir les rapports existant entre la constitution chimique des corps et leur fluorescence en s'adressant soit à des produits en solution, soit à des composés solides cristallisés.

R. MEYER, H. KAUFFMANN et J. STARK (32-40-46) en particulier ont étudié les corps fluorescents en solution. Ils ont cherché à déterminer des groupements chimiques « fluorophores » ou luminiphores », cause de la fluorescence, et l'influence des substitutions sur l'intensité et le déplacement des bandes spectrales de fluorescence. Mais les règles qu'ils ont établies, si elles s'appliquent à quelques corps, ne sont cependant pas générales et de nombreuses exceptions viennent les infirmer. Peter PRINGSHEIM (40) reproche à ces travaux d'étudier des corps complexes en solution, où l'action du solvant complique le phénomène.

BAYLE, R. FABRE et GEORGES (8) se sont adressés à des corps solides cristallisés. Ils ont considéré en particulier les dérivés des acides benzoïques et oxybenzoïques, de la coumarine et les alcaloïdes dérivés de l'isoquinoléine et de la tétrahydroisoquinoléine. Ils ont constaté, en particulier, l'importance de la position des fonctions OH et COOH des acides oxybenzoïques : l'acide

orthoxybenzoïque est très fluorescent, tandis que les acides méta et paraoxybenzoïques le sont beaucoup moins. La substitution d'un métal à un hydrogène acide agit différemment suivant la nature du métal : le salicylate de soude est très fluorescent, tandis que le salicylate de bismuth l'est très peu. Dans certains cas, l'éthérification de la fonction phénol inhibe de la fluorescence (acide acétylsalicylique). ANDANT (2) a étudié le spectre de fluorescence des alcaloïdes par photographie avec examen au microphotomètre enregistreur. Il a donné, en partant d'alcaloïdes purs et cristallisés de constitution chimique bien connue, les spectres caractéristiques de ces substances, mais il n'a pas entrepris l'étude quantitative.

En somme, toutes ces recherches sont surtout d'ordre qualitatif. Les mesures quantitatives de BAYLE, R. FABRE et GEORGES apportent une contribution plus efficace, mais la méthode spectrophotométrique n'est pas applicable aux corps peu fluorescents, c'est ainsi que ces auteurs écrivent : « le benzène, le phénol, et les trois diphénols ne sont pas ou sont très peu fluorescents » ; la sensibilité de leur méthode étant insuffisante, ne peut résoudre ce doute.

Au contraire, la méthode basée sur la détermination du facteur de dépolarisation permet l'appréciation de très faibles fluorescences. C'est pourquoi je me suis proposé d'examiner, par ce procédé, quelques composés chimiquement purs. Ces corps ont été distillés dans le vide, selon la technique indiquée plus haut, pour les priver de toute fluorescence étrangère, due à des impuretés dissoutes.

Les mesures de fluorescence ont été faites comme précédemment en utilisant le montage de la fig. 5 et par photographie, selon une technique analogue à celle employée pour l'étude des solutions fluorescentes. L'écran est en-

core ici, une cuve contenant une solution sulfurique de sulfate de quinine, qui est placée, successivement, sur le faisceau primaire et sur le faisceau secondaire. Les mesures se rapportent donc à la fluorescence excitée par le violet et le proche ultra-violet de l'arc au mercure.

On détermine le rapport de l'intensité $2f$ de la fluorescence à la diffusion moléculaire ($I + i$) du corps examiné par la relation¹ :

$$\frac{2f}{I + i} = \frac{2(\rho' - \rho)}{(1 - \rho')(1 + \rho)} \quad (\text{Cf. chap. II; deuxième partie}).$$

Le rapport $\frac{2f}{I + i}$ n'est constant pour un composé chimique que dans des conditions opératoires déterminées et dépend évidemment de la nature et de l'intensité des radiations du faisceau primaire et du mode d'observation utilisé (œil ou plaque photographique). Si l'on connaît l'intensité relative de la diffusion moléculaire, on peut comparer les intensités de fluorescence de ces divers corps.

On peut, par exemple, rapporter la fluorescence à celle de l'eau prise pour unité. Posons pour l'eau :

$$\frac{2f_1}{I_1 + i_1} = r_1$$

et pour le corps examiné :

$$\frac{2f}{I + i} = r$$

Si nous faisons $2f_1 = 1$, on a :

$$2f = \frac{r}{r_1} \cdot \frac{(I + i)}{(I_1 + i_1)}$$

¹ J'admets que la lumière de fluorescence n'est pas polarisée, les corps peu visqueux, comme c'est le cas de la plupart de ceux que j'ai étudiés, présentant en général une polarisation de fluorescence négligeable. En ce qui concerne les corps trouvés

$\frac{I + i}{I_1 + i_1}$ représente le rapport des intensités diffusées par le corps et par l'eau. Or celles-ci avaient été déterminées (15) pour un certain nombre de corps que j'ai étudiés. Pour ceux-ci, il est donc possible d'évaluer l'intensité de fluorescence par rapport à l'eau. Pour les autres substances, je donnerai seulement l'intensité de fluorescence par rapport à la lumière diffusée, me réservant de compléter très prochainement ces résultats par la détermination des intensités diffusées.

Les résultats que j'ai obtenus sont donnés dans le tableau VII.

On voit que certains corps sont fluorescents alors que d'autres ne le sont pas. On sait (15) que les molécules, contenant les groupes OH, CO, COH, éclairées par le soleil paraissent émettre une fluorescence visible. Or, parmi les produits à fonction oxygénée, *tous sont fluorescents* : l'eau, l'alcool amylique, l'alcool benzylique, l'éther éthylique; l'époxy cyclohexène et l'époxy cyclopentène ont pour $\frac{2f}{I + i}$ une valeur bien supérieure à celle des cyclènes; de même, ce rapport est pour le nitrate d'amyloyle plus élevé que pour les autres éthers sels amyliques. Il semble donc qu'il y ait des relations entre les fonctions oxygénées et la fluorescence. Ce fait est à rapprocher de ce que les inhibiteurs incolores sont généralement des composés antioxygènes.

fluorescents, les conclusions qualitatives ne sont pas changées, que la lumière de fluorescence soit polarisée ou non. Pour les corps classés parmi les non fluorescents, certains taux de polarisation pourraient donner la même valeur ρ et à ρ' . De même, pour les comparaisons faites ci-dessous, entre les taux de fluorescence, une augmentation ou une diminution apparente de cette fluorescence pourrait n'être due qu'à une polarisation de la lumière de fluorescence; c'est ce que je me propose d'étudier très prochainement.

TABLEAU VII

	$\frac{2 f}{I + i}$	$\frac{2 f}{2 f_1}$
Eau	0,13	1
Hexane	0	0
Alcool amylique.....	0,15	4,7
Chlorure d'amyle.....	0,08	
Bromure d'amyle.....	0,07	
Nitrate d'amyle.....	0,27	
Bromure d'isopropyle.....	0,19	
Chlorure de propyle.....	0,08	4,2
Bromure de propyle.....	0,05	
Bromure d'éthyle.....	0,05	3,2
Bromure de méthyle.....	0,15	
Ether éthylique.....	0,04	1,6
Benzene	0	0
Toluène	0	0
o. Xylène	0	0
m. Xylène	0	0
p. Xylène	0	0
Alcool benzylique.....	0,15	17,5
Cyclopentane	0,09	
Cyclohexane	0,20	7
Cycloheptane	0,11	
Cyclooctane	0,21	
Méthylcyclohexane	0,14	
Diméthyl-1-2-cyclohexane.....	0,06	
Diméthyl-1-3-cyclohexane.....	0,05	
Diméthyl-1-4-cyclohexane.....	0,01	
Ethycyclopentane	0,10	
Ethylcyclohexane	0,18	
Cyclopentène	0,08	
Cyclohexène	0,17	
Cycloheptène	0,20	
Cyclooctène	0,10	
Méthyl-1-cyclopentène Δ_1	0,06	
Méthyl-3-cyclohexène Δ_1	0	
Méthyl-1-cyclohexène Δ_1	0	
Diméthyl-1-4-cyclohexène Δ_1 ..	0	
Triméthyl-3-4-cyclohexène Δ_3 ..		
ou Δ_4	0	
Méthyl-1-cycloheptène Δ_1	0,08	
Ethyl-1-cyclopentène Δ_1	0	
Ethyl-1-cyclohexène Δ_1	0	
Epoxy cyclopentène	1,6	
Epycyclohexène	0,6	

Dans cette série, examinons en particulier les diméthylcyclohexanes¹ : le diméthyl. 1-2 et le diméthyl. 1-3 ont des fluorescences très voisines, tandis que le diméthyl. 1-4, ne l'est sensiblement pas. Ces trois corps se différencient déjà par le facteur de dépolarisation, les diméthyl. 1-2 et 1-3 avaient des valeurs de ρ peu différentes, tandis que le diméthyl. 1-4 présentait une valeur de ρ supérieure.

Le cyclopentène, le cyclohexène, le cycloheptène, le cyclooctène ont tous de la fluorescence. Elle diminue, et même parfois s'annule, avec les dérivés méthylés ou éthylés; elle est beaucoup plus intense pour deux corps à fonction oxygénée l'époxy-cyclopentène et l'époxy-cyclohexène.

Parmi les corps à 6 atomes de carbone, on constate que l'hexane et le benzène ne sont pas fluorescents, tandis que le cyclohexane et le cyclohexène le sont. Les dérivés méthylés du benzène (toluène, xylènes) ne le sont pas; au contraire, la fluorescence apparaît dans l'alcool benzylique qui possède une fonction OH. La question se pose de savoir si un autre dérivé à fonction oxygénée du benzène, le nitro-benzène est fluorescent. Le cas du nitrobenzène s'est révélé particulier car ce corps absorbe les radiations violettes et ultraviolettes; la cuve de quinine dans ce cas n'a plus d'influence sur le facteur de dépolarisation. Si l'on filtre le faisceau primaire avec un verre bleu et une cuve de quinine de manière à ne laisser sensiblement passer que l'indigo, on trouve par mesure visuelle $\rho' = 0,87$; en opérant par photographie $\rho' = 0,61$. Dans ce cas la plaque est relativement moins sensible que l'œil à la fluorescence, leurs sensibilités maximum ne correspondant pas pour les radiations

¹ L'intensité de la lumière diffusée par les trois diméthylcyclohexane semble très voisine.

de même longueur d'onde. Dans le cas de la mesure photographique on a :

$$\frac{2 f}{1 + i} = \frac{2 (0,61 - 0,433)}{(1 - 0,61) 1,433} = 0,63$$

En tenant compte de l'intensité de la lumière diffusée par le nitrobenzène, on trouve que la fluorescence de ce corps rapportée à celle de l'eau prise pour unité est égale à 260, valeur considérable.

Dans cette série benzénique, on voit que le benzène, le toluène et les xylènes ne sont pas fluorescents, l'alcool benzylique et le nitrobenzène le sont; là encore, les fonctions oxygénées semblent provoquer la fluorescence.

Ces résultats ne constituent que la première réalisation d'un ensemble de recherches que je désire poursuivre sur les relations entre la fluorescence et la constitution chimique des corps.

RESUME ET CONCLUSIONS

Dans ce travail, j'ai mesuré le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par quelques liquides purs, et j'ai ensuite considéré quelques-unes de ses applications.

Après avoir rappelé le principe et les précautions à prendre pour la mesure du facteur de dépolarisation, je décris le montage photographique, utilisé, permettant de n'opérer que sur de faibles quantités de produit.

Les mesures de facteur de dépolarisation portent presque exclusivement sur des liquides organiques, en particulier, les composés cyclaniques et cycléniques. Dans l'étude de ces diverses séries j'ai eu l'occasion de faire quelques remarques au sujet de l'anisotropie optique des molécules et du facteur de dépolarisation qui m'ont permis de confirmer certains résultats obtenus par d'autres auteurs, en particulier l'augmentation du facteur de dépolarisation avec la double liaison et sa variation avec les isomères ortho, méta et para.

Un intérêt pratique du facteur de dépolarisation est son application en analyse : on peut ainsi identifier un liquide, ou bien vérifier sa pureté. L'avantage de cette détermination est qu'elle ne nécessite qu'une faible quantité de produit et qu'elle ne le détruit pas. De plus, il est possible de connaître la composition d'un mélange binaire par la mesure de son facteur de dépolarisation. J'ai étudié ici le cas du cyclohexane-benzène. Cette méthode semble particulièrement applicable dans le cas de

liquides bouillant à des températures voisines et de dé-polarisation nettement différentes.

Une application extrêmement intéressante du facteur de dé-polarisation est la mesure quantitative de traces de fluorescence. Par la méthode du déplacement de l'écran, j'ai étudié la fluorescence de solutions très étendues de sels de quinine. Pour le sulfate de quinine en solution sulfurique, les concentrations exprimées en quinine étaient comprises entre $0,32 \times 10^{-8}$ et $4,2 \times 10^{-8}$ gr./cc. pour le chlorhydrate en solution chlorhydrique, entre $0,32 \times 10^{-7}$ et $3,2 \times 10^{-7}$ gr./cc. Les mesures étaient faites à pH constant et égal à 2 et à la même température 18°. J'ai constaté pour ces faibles concentrations que l'intensité de la fluorescence est proportionnelle à la concentration du principe fluorescent (loi de WAWILOFF). Il serait possible, en utilisant ce procédé, de doser des traces de quinine qui ne seraient pas même décelables par les procédés fluorométriques habituels. En effet, pour la quinine, R. FABRE avait constaté que la limite de sensibilité de la méthode de spectrophotométrie qu'il utilisait correspondait à une concentration en quinine de $\frac{1}{500.000}$.

Enfin, on peut, de la même façon, mesurer par le facteur de dé-polarisation la très légère fluorescence que présentent certains corps purs. L'eau pure, en particulier, est légèrement fluorescente, ainsi que SWEITZER l'avait déjà constaté. Le benzène pur, distillé dans le vide, n'est pas fluorescent; sa fluorescence habituelle provient d'impuretés dissoutes. Enfin, on peut chercher les relations existant entre la constitution chimique des corps et les traces de fluorescence qu'ils possèdent. Des premiers résultats que j'ai jusqu'ici obtenus, il semble, en particulier, que les fonctions oxygénées soient reliées à la fluorescence.

BIBLIOGRAPHIE

1. ANDANT (A.). — *Quelques relations entre la constitution chimique, l'absorption et la fluorescence des alcaloïdes*. C. R. 189 p., 98 (1929).
2. ANDANT (A.). — *Etude des alcaloïdes*. Thèse doctor., univers. (Pharmacie) Paris (1929).
3. ANDANT (A.). — *L'arc à vapeur de mercure*. Bull. doct. pharm. p. 110 (1931).
4. BAYLE (E.) et FABRE (R.). — *Recherches sur la fluorescence de quelques composés organiques*. C. R. 178 p. 632 (1924).
5. BAYLE (E.) et GEORGE (H.). — *Définition spectrophotométrique des couleurs de fluorescence*. C. R. 178. p. 1895 (1924).
6. BAYLE (E.) et FABRE (R.). — *Etudes de la fluorescence des alcaloïdes du groupe de l'isoquinoléine et de la tétrahydroisoquinoléine, papaverine et narcotine, hydrastine et de leurs produits de dédoublement*. C. R. 178 p. 2181 (1924).
7. BAYLE (E.), et FABRE (R.). — *Etude de l'élimination urinaire des alcaloïdes dérivés de l'isoquinoléine et en particulier de l'hydrastine*. C. R. 180 p. 605 (1925).
8. BAYLE (E.), FABRE (R.) et GEORGE (H.). — *Contribution à l'étude de la fluorescence et de ses applications*. Bull. Soc. chim. 37. p. 89 (1925).
9. BOUCHARD (Jean). — *Etude quantitative de l'action inhibitrice de quelques ions sur le pouvoir fluorescent de l'uranine*. C. R. 196 p. 485 (1933).
10. BOUCHARD (Jean). — *Etude quantitative de l'action inhibitrice de quelques composés organiques sur le pouvoir fluorescent de l'uranine*. C. R. 196 p. 1317 (1933).
11. BOUCHARD (Jean). — *Influence du solvant sur la loi de variation du pouvoir fluorescent de certaines matières colorantes en fonction de la concentration de leur solution*. C. R. 198 p. 649 (1934).
12. BRUHAT (G.). — *Traité de polarimétrie*. Revue d'optique théorique et instrumentale (1930).
13. BRUHAT (G.). — *Cours d'optique*. Masson (1931).
14. CABANNES (J.) et GRANIER (J.). — *Dépolarisation de la lumière diffusée par quelques substances organiques*. C. R. 182 p. 885 (1926).
15. CABANNES (J.). — *La diffusion moléculaire de la lumière*. Presses universitaires de France (1929).

16. CABANNES (J.). — *Anisotropie des molécules. Effet Raman.* Hermann. (Paris 1930).
- 16 bis CABANNES (J.). et de RIOLS. — *Sur le spectre Raman de l'eau* C. R. 198 p. 30 (1934).
- 17 CAHEN (Mlle J.). — *Recherches sur le taux de polarisation de la lumière de fluorescence.* Jour. chim. phys. 30 p. 420 (1933).
18. CANALS (E.). CAUQUIL Mlle, PEYROT (P.). — *La diffusion moléculaire de la lumière dans les liquides.* C. R. 198 p. 471 (1934).
19. CANALS (E.) et PEYROT (P.). — *La diffusion moléculaire de la lumière dans les liquides fluorescents.* C. R. 198 p. 746. (1934) et 198 p. 1992. (1934).
20. CAUCHOIS (Mlle Y.). — *Fluorescence des solutions. Variation de la polarisation avec la concentration des solutions. Influence d'un colorant non fluorescent.* Jour. chim. phys. 27 p. 336 (1936).
21. DAURE (P.). — *Introduction à l'étude de l'effet Raman.* Revue d'optique théorique et expérimentale (1933).
22. DONZELOT (P.). — *Les applications des phénomènes de fluorescence aux sciences pharmacologiques.* Bull. doct. pharm. p. 161 (1932).
23. FABRE (R.). — *Sur le dosage spectrophotométrique des corps fluorescence.* Bull. Soc. chim. 37 p. 1309 (1925).
24. FABRE (R.). — *Contribution à l'application des phénomènes de fluorescence en chimie biologique.* Bull. soc. chim. biol. 7 p. 1024 (1925).
25. FABRE (R.). — *Conférence sur la fluorescence.* Bull. soc. pharm. Bordeaux p. 178 (1925).
26. GANS (Richard) et STUARD (H. A.). — *Molekulare Lichtstreuung an binaren Gemischen.* Zeitsch für Phys. 86 p. 765 (1933).
27. GAVIOLA und PRINGSHEIM. — *Der Einfluss der Konzentration auf die Polarisation der Fluoreszenz von Farbstofflösungen* Zeitsch für Phys. 24 p. 24 (1924). (In Pringsheim 40).
28. GUYOT (M.). — *Les examens sous les rayons ultra-violets filtrés.* Ann. falsif., et Fraudes. p. 196 (1931).
29. GUYOT (M.). — *Les examens sous les rayons ultra-violets filtrés* Ann. Falsif. et Fraudes p. 263 (1932).
30. — HESSE (M.) et AMÉDÉE-HANNHEIM (C.). — *La photographie.* Armand Colin (1932).
31. HOLTHOF (W.). — *Analyse volumétrique avec indicateurs fluorescents.* Z. anal. Chem. 91 p. 263 (1933). (Analyse in Bull. soc. chim. 54 p. 916 (1933)).
32. KAUFFMAN (H.). — *Beziehungen Zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution.* Ff. Enke-Stuttgart (1920). (In Pringsheim 40).

33. LEWSCHIN (W. L.). — *Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen*. Zeitsch für Phys. 26 p. 274 (1924) et 34 p. 330 (1925). (In Perrin 38).
34. LINSEY (H.). — *Détermination fluorométrique de la concentration en ions hydrogènes*. Bioch. Z. 244 p. 157 (1932) (Analyse in Bull. soc. chim. 54 p. 1674 (1933)).
35. MELLET (R.) et BISCHOFF (M. A.). — *Réactions chimiques et titrages volumétriques en lumières de Wood*. C. R. 182. p. 1616 (1926).
36. MITRA (S. M.). — *Studies on the Polarisation of Fluorescence* Ind. Journ. of Phys. 8 p. 171 (1933).
37. PERRIN (F.). — *La désactivation induite des molécules et la théorie des antioxygènes*. C. R. 184 p. 1121 (1927).
38. PERRIN (F.). — *La fluorescence des solutions. Induction moléculaire. Polarisation et durée d'émission. Photochimie*. Thèses sciences. Paris (1929).
39. PERRIN (F.). — *L'association moléculaire et l'optimum de fluorescence des solutions*. C. R. 192 p. 1727. (1931).
40. PRINGSHEIM (Peter). — *Fluoreszenz und phosphoreszenz*. Springer. Berlin (1928).
41. PRIVAULT. — *Action des antioxygènes sur la fluorescence*. C. R. 184 p. 1120 (1927).
42. RIPERT. — *Quelques perfectionnements à l'observation des phénomènes de fluorescence*. Ann. falsif. et fraudes p. 459 (1929).
43. ROCARD (Y.). — *Sur la diffusion de la lumière par les fluides*. C. R. 179 p. 52 (1925).
44. ROCARD (Y.). — *Diffusion de la lumière par les fluides*. C. R. 180 p. 212 (1925).
45. SALVAIRE. — *Diplôme d'études supérieures de physique*. Montpellier (1929).
46. STARK (J.). — *Über den Zusammenhang Zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution*. Z. S. f. Electrochem Bd. 18 S. 1011 (1912) et Bd 19 S. 397 (1913). (In Pringsheim 40).
47. SWEITZER (C. W.). — *Light scattering of aqueous Salt Solutions*. Thesis of Doctor of Philosophy. Toronto (1927).
48. TOUSSAINT (R.). — *La mesure de la fluorescence avec la cellule photoélectrique*. C. R. 193. p. 933 (1931).
49. VITTE (Mlle F.). — *Etude du pouvoir fluorescent des solutions. Influence de la concentration. Action des antioxygènes*. Journ. Chim. phys. 26 p. 276 (1929).
50. VOLMAR (Y.). — *Les sels d'uranyle comme indicateurs fluorescents, leur emploi en analyse chimique*. Bull. Soc. Chim. 41 p. 1155 (1927).
51. Volmar (Y.). — *Les phénomènes de fluorescence en analyse chimique. Volumétrie par fluorescence*. Arch. phys. biol 6 p. 61 (1927).

52. VOLMAR (Y.) et WIDER (E.). — *Acidimétrie et alcalinimétrie en présence de quelques indicateurs fluorescents notamment l'ombelliférone*. Conférence faite au huitième congrès de chimie industrielle (22-30 juillet 1928).
53. VOLMAR (Y.) et MATHIS. — *Etude de l'action inhibitrice de certains ions sur la fluorescence de l'ion uranyle et de ses applications à l'analyse chimique minérale*. Bull. Soc. chim. 53 p. 385 (1933).
54. WAWILOFF. (S. J.). — *Die Auslöschung der Fluorescenz von Farbstofflösungen bei grosser Konzentration*. Zeitsch für Phys. 31 p., 750 (1925). (In Pringsheim 40).
55. WEIGERT (F.). — *Über polarisierte Fluorescenz*. Verh d. D. Phys. Ges. 23 p. 100 (1920). (In Pringsheim 40).
-

TABLE DES MATIERES

	PAGES
Avant-Propos	7
Introduction	9

PREMIERE PARTIE

Le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par quelques liquides.....	11
CHAP. I. — La diffusion moléculaire de la lumière	13
La lumière diffusée par les fluides.....	13
Le facteur de dépolarisation de la lumière dif- fusée	15
Le facteur de dépolarisation et l'anisotropie optique des molécules.....	17
Le facteur de dépolarisation dans les liquides.	18
CHAP. II. — Mesure du facteur de dépolarisation dans les liquides.....	19
Principe de la mesure.....	19
Appareils	21
Mesures visuelles.....	21
Mesures photographiques.....	23
Purification des liquides pour la mesure du facteur de dépolarisation.....	29
CHAP. III. — Résultats des mesures du facteur de dépolarisation de quelques liquides purs.....	33
CHAP. IV. — Variations du facteur de dépolarisa- tion dans un mélange cyclo-hexane-benzène.	
Son application à l'analyse.....	42

DEUXIEME PARTIE

Utilisation du facteur de dépolarisation pour la mesure quantitative de traces de fluorescence.	47
--	----

	PAGES
CHAP. I. — Généralités sur la fluorescence.....	49
CHAP. II. — Mesure quantitative de traces de fluorescence au moyen du facteur de dépolari- sation	55
CHAP. III. — Fluorescence de solutions très diluées de sels de quinine.....	58
Purification optique des solutions.....	58
Solutions sulfuriques de sulfate de quinine....	59
Solutions chlorhydriques de chlorhydrate de quinine	62
CHAP. IV. — Contrôle de la pureté de benzène par des mesures de fluorescence.....	70
CHAP. V. — Mesure des traces de fluorescence de quelques liquides chimiquement purs.....	75
Résumé et conclusions.....	82
Bibliographie	85

En ma qualité de censeur de tour, j'ai lu la thèse ayant pour titre : « *Le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par les liquides* », par M. P. PEYROT, pour l'obtention du diplôme supérieur de Pharmacien.

Je pense que la Faculté peut en permettre l'impression.

Montpellier, 9 juin 1934.

Le Professeur,

CANALS.

Vu :

Montpellier, le 9 juin 1934.

Le Doyen,

FONZES-DIACON.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 11 juin 1934.

Le Recteur,

TAILLIART.

IMP. LOUIS JEAN — GAP
PÉRIODIQUES — PUBLICATIONS
BUREAU : PARIS, GRENOBLE, CASABLANCA

